Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

179. BAND, 5. HEFT

MIT 12 TEXTABBILDUNGEN

(ABGESCHLOSSEN AM 3. MÄRZ 1961)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1961

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 63—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials zur Ermöglichung rascher Veröffentlichung zwanglos in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Der Autor verpflichtet sich, sie auch nachträglich nicht an anderer Stelle zu publizieren. Mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag geht das Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder einschließlich des Rechts der fotomechanischen Wiedergabe oder einer sonstigen Vervielfältigung an den Verlag über. Jedoch wird gewerblichen Unternehmen für den innerbetrieblichen Gebrauch nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels e. V. und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens die Anfertigung einer fotomechanischen Vervielfältigung gestattet. Wenn für diese Zeitschrift kein Pauschalabkommen mit dem Verlag vereinbart worden ist, ist eine Wertmarke im Betrage von DM 0,30 pro Seite zu verwenden. *Der Verlag läßt diese Beträge den Autorenverbänden zufließen.*

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901; Fernschreibnummer 04-61723
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301; Fernschreibnummer 01-83319

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 179 **Inhaltsverzeichnis** Heft 5

Originalabhandlungen

Seite

Pfordte, K., und K. Pohle, Photochemische Veränderungen am Milcheiweiß. Mit 4 Textabbildungen 321

Wrabetz, K., und W. Sassenberg, Die gaschromatographische Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung des o-Kresolgehalts in Trikresylphosphat. Mit 4 Textabbildungen 333

Kulandaivelu, V., and A. P. Madhavan Nair, Coulometric Estimation of Ferrocyanides 342

Lassner, E., R. Püschel und R. Scharf, Die photometrische Bestimmung des Titans neben Niob und Tantal als Peroxytitanyl-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N',N'-tetraacetat. Mit 3 Textabbildungen 345

Wroński, M., Mercurimetrische Titration von Thiosulfat und Sulfid in Gegenwart von Dithionit 350

Fortsetzung Seite 3

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Aus dem Pharmakologischen Institut der Universität Halle
(Direktor: Prof. Dr. K. Pohle)

Photochemische Veränderungen am Milcheiweiß

Von
K. Pfordte und K. Pohle

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 23. August 1960)

Da es bei einseitiger Kuhmilchernährung bekanntlich schwierig ist, den Vitamin D-Bedarf des Säuglings ausreichend zu decken, so erscheint eine Vitamin-Anreicherung der Milch zur stummen Prophylaxe der Rachitis an sich zweckmäßig. Kuhmilch enthält etwa 0,05—0,09 μg-% Vitamin D, Alpenmilch bestenfalls 0,12—0,28 μg-%. Bei einem Tagesbedarf des Flaschenkindes von etwa 10 μg Vitamin D (Brustkind nur 2 μg) würden mit 500 ml Kuhmilch im günstigsten Falle täglich nur 0,5—1 μg verabfolgt, so daß eine Erhöhung des Vitamingehaltes sinnvoll erscheint.

Dafür gibt es zwei Möglichkeiten, einmal durch Zusatz von kristallisiertem Vitamin in alkoholischer Lösung und zum anderen durch photochemische Aktivierung der in der Milch in beträchtlichen Mengen enthaltenen Provitamine, nämlich 7-Dehydrocholesterin und daneben wahrscheinlich auch etwas Ergosterin, auf dem Wege der Bestrahlung mit UV-Licht. Eine solche Aktivierung durch UV-Bestrahlung wird in einigen Städten Deutschlands bereits großtechnisch durchgeführt. Man läßt hierzu nach dem Verfahren von Scheer/Scholl/Steinheil einen dünnen Milchfilm an einem starken Hg-Brenner (Hochdruckbrenner S 700, Hanau) vorbeifließen. Durchflußgeschwindigkeit und Bestrahlungszeit sind so eingestellt, daß jedes Milchteilchen etwa 0,5 sec mit dem Gesamtspektrum des Hg-Brenners bestrahlt wird. Allerdings erreicht man damit nicht die von den Kinderärzten geforderte Konzentration von 10 μg Vitamin D je Liter, sondern nur etwa 2 μg je Liter.

Neben der Vitamin D-Gruppe finden sich in der Milch nun aber eine ganze Reihe gegen UV-Licht zum Teil höchst empfindlicher Substanzen, wie anderweitige Vitamine, Fermente und Eiweiße, so daß es an Stimmen nicht fehlt, die vor einer D-Vitaminierung der Milch durch Bestrahlung mit UV-Licht warnen. Das Schrifttum, das sich mit derartigen unerwünschten Nebenwirkungen des UV-Lichtes auf die verschiedenen Bestandteile der Milch beschäftigt, ist umfangreich und kann hier im einzelnen nicht berücksichtigt werden. Es genügt zu erwähnen, daß Vitamin A mindestens zu 4%[3], Vitamin B_2 (Lactoflavin) zu 15%[3], Vitamin C zu 52%[3] zerstört werden. Die Vitamine der B_6-Gruppe (Adermin, Pyridoxin, Pyridoxal, Pyridoxamin) sind gegen Lichteinwirkung ebenfalls sehr empfindlich. Von den Fermenten der Milch ist das Schardinger-Ferment auf Grund seines Gehaltes an Lactoflavin als prosthetische Gruppe photolabil. Eine saure Phosphatase, Amylase und Lipase dagegen werden unter den zur Erzeugung von 300—500 IE Vitamin D erforderlichen Bestrahlungsbedingungen wohl nicht wesentlich beeinflußt[2].

Die umstrittenste Nebenwirkung des UV-Lichtes bei der Bestrahlung der Milch ist wohl die auf ihre Eiweißkomponenten. Die Milcheiweiße, wie die Eiweiße überhaupt, zeigen im UV in dem vitamin D-erzeugenden kurzwelligen Bereich zwischen 250 und 300 nm starke Absorption. Nach dem Grotthus-Draperschen Gesetz sind also photochemische Veränderungen möglich und auch wiederholt vermutet worden.

Bisher ist es jedoch noch nicht gelungen, Veränderungen am Eiweiß nachzuweisen, wenn bei UV-Bestrahlung der Milch die zur Erzeugung von 300—500 IE benötigte Zeit entsprechend den Forderungen der Pädiater nicht überschritten wurde.

Mit der Frage chemischer Veränderungen am Milcheiweiß durch Bestrahlung mit UV-Licht beschäftigten sich ausführlich Diemair, Janecke u. Ott[4]. Sie unterschieden papierelektrophoretisch in der Milch drei Zonen: das anodisch am schnellsten wandernde α-Casein, das langsamere β-Lactoglobulin und β-Casein. Andere Globulinanteile wiesen sie nicht nach. Diemairs Ergebnisse der quantitativen Auswertung seiner Papierelektropherogramme einer dreimal bestrahlten und einer unbestrahlten Gesamtmilch sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Milcheiweißfraktion	Rohmilch %	bestrahlte Milch %	Δ
α-Casein	52,10	52,12	+ 0,02
β-Lactoglobulin	33,59	33,90	+ 0,31
β-Casein	13,21	13,98	+ 0,77
Σ	98,90	100,00	

Der D-Vitaminierungsgrad unter diesen Bestrahlungsbedingungen ist nicht angegeben. Die geringen prozentualen bis zur 2. Dezimale (!) angegebenen Schwankungen zwischen den Milcheiweißfraktionen sind nach den Autoren als innerhalb der methodischen Fehlergrenzen liegend zu betrachten. Sie konnten also keine Veränderungen an den Milchproteinen α-Casein, β-Lactoglobulin und β-Casein durch dreimalige Bestrahlung der Milch in der Scheer-Scholl-Steinheil-Apparatur auf papierelektrophoretischem Wege feststellen.

Hellbrügge u. Mitarb.[5] untersuchten die Wirkung des UV-Lichtes auf das Milcheiweiß unter stark abgewandelten Bedingungen. Sie verglichen die Elektropherogramme nach Tiselius und das Koagulationsband nach Weltmann von bestrahlten und unbestrahlten Milchserumfraktionen, die sie mit Hilfe der Svedbergschen Ultrazentrifuge gewonnen hatten. Unter ihren Versuchsbedingungen, die mit denen in der Praxis geläufigen, wie sie wörtlich schreiben, nur bedingt „vergleichbar" sind, traten Veränderungen am Milcheiweiß frühestens bei Bestrahlungen von 20 sec Dauer auf. Die beobachteten Effekte verstärkten sich mit wachsender Bestrahlungszeit. Sie fanden eine Verschiebung innerhalb der Eiweißfraktionen. Das Weltmannsche Koagulationsband der Milch, ein Maßstab für die Elektrostabilität der Eiweißkörper, wurde erst nach einer Bestrahlungsdauer von 40 sec beeinflußt. Hellbrügge u. Mitarb. ziehen aus ihren Ergebnissen den Schluß, daß die zur Rachitisprophylaxe üblichen Bestrahlungsbedingungen keinen meßbaren Einfluß auf die Eiweißkörper der Milch ausüben dürften.

Wir haben uns erneut mit der Frage chemischer Veränderungen am Milcheiweiß unter den in der Praxis zur erfolgreichen stummen Säuglings-Rachitisprophylaxe pädiatrisch geforderten UV-Bestrahlungsbedingungen beschäftigt. Unsere Versuchsergebnisse wurden auf dem Wege der quantitativen Papierelektrophorese bestrahlter und unbestrahlter Gesamtmilch gewonnen, und anschließend haben wir die erhobenen Befunde noch ergänzt durch quantitative Stickstoffanalysen abgetrennter Eiweißkörper wie Casein, β-Lactoglobulin und anderer stickstoffhaltiger Fraktionen der Milch, z. B. Gesamtrest-N, Rest-N im engeren Sinne, Amino-N, Ammoniak-N u. a.

Experimenteller Teil

Zu vorliegenden Untersuchungen diente in gekühlte Behälter gemolkene rohe Morgenmilch tbc-freier Kühe*. Bereits 1 Std später erfolgte ihre Bestrahlung in dem Scheer-Scholl-Steinheil-Gerät mit einem Hg-Hochdruckbrenner S 700 (Hanau). Bei einer Schichtdicke der Milch von 0,5 mm betrug ihr Durchsatz 12 l/1 min. Zu einer Vitaminierung von 300—500 IE Vitamin D/1 l mußte die Milch fünfmal die Apparatur passieren[2]. Um einer etwaigen Erwärmung der Milch vorzubeugen, lief sie zwischen den einzelnen Bestrahlungen durch ein Kühlsystem (+ 10° C). Sämtliche Untersuchungen wurden an 3 verschiedenen Milchproben (zur gleichen Jahreszeit) durchgeführt.

1. Papierelektrophorese der Gesamtmilch

Zur Papierelektrophorese diente eine 15 min bei 3000 U/min entrahmte und dann in Anlehnung an SLATTER u. VAN WINKLE[11] dialysierte Milch. Hierzu wurden 25 ml Magermilch mit 75 ml Phosphatpuffer (p_H 6,6) verdünnt, 20 Std bei 0—4° C durch Cuprophanpapier in einer rotierenden Zelle gegen 300 ml Phosphatpuffer und anschließend noch 12 Std gegen dest. Wasser dialysiert. Diese entsalzte Milch wurde gefriergetrocknet und der feste Rückstand in möglichst wenig Phosphatpuffer aufgelöst. Man erhielt eine fast völlig klare Lösung ohne Sediment. Die Elektrophorese erfolgte auf Schl. & Sch. Papier 2043b bei 150 V, 2,5—4,0 mA über 20 Std in Phosphatpuffer (p_H 6,6). Die Papierelektropherogramme wurden mit Amidoschwarz 10 B nach den üblichen Methoden angefärbt, mit einem Paraffinöl/α-Bromnaphthalin-Gemisch (5 + 1) (n_D 1,51) transparent gemacht und mit dem Elektrophoreseauswertegerät AKF (VEB Medizinische Gerätefabrik Berlin) vollautomatisch photometriert.

Zur Identifizierung der einzelnen Milchproteinfraktionen sind in Abb. 1 die Papierelektropherogramme von Milch, Blutserum und deren Mischung unter gleichen Versuchsbedingungen angegeben.

Man erkennt die Verwandtschaft der Nicht-Caseinfraktionen der Milch mit den entsprechenden Eiweißkomponenten des Blutserums.

Die Zuordnung der α- und β-Caseinzonen der Gesamtmilch erfolgte durch Elektrophorese eines nach VAN SLYKE u. BAKER[12] durch Fällung am isoelektrischen Punkt (p_H 4,6) präparativ dargestellten Caseins und dessen Mischelektrophorese mit Gesamtmilch (Abb. 2).

* Die Milch wurde uns freundlicherweise vom Institut für Pflanzenernährung und Bodenkunde der Martin Luther-Universität zur Verfügung gestellt.

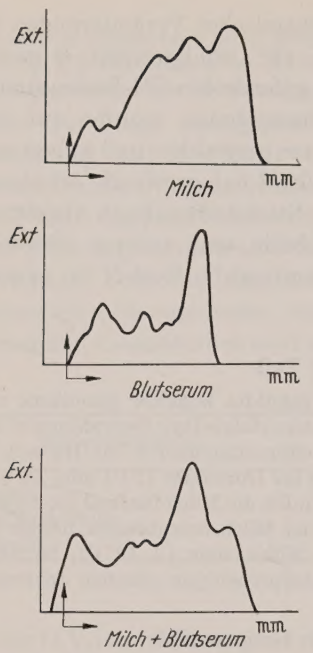


Abb. 1. Papierelektropherogramme von Milch, Blutserum (Mensch) und Milch + Blutserum

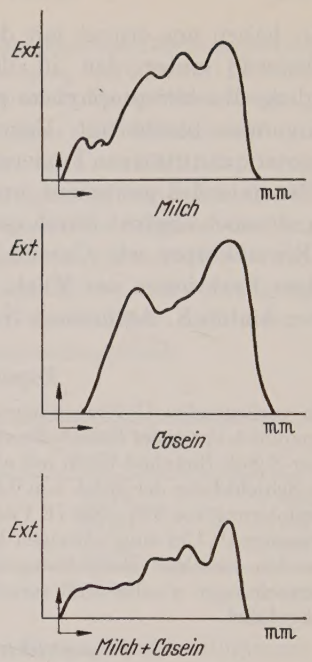


Abb. 2. Papierelektropherogramme von Milch, Casein und Milch + Casein

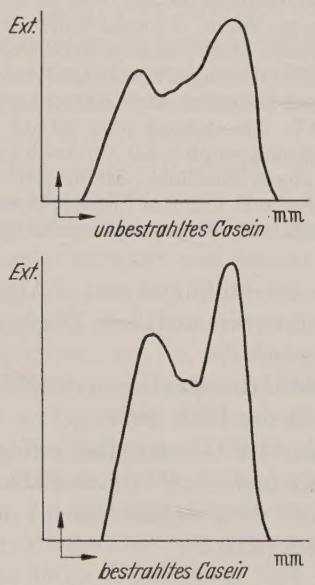


Abb. 3. Papierelektropherogramme der bestrahlten und unbestrahlten Gesamtmilch

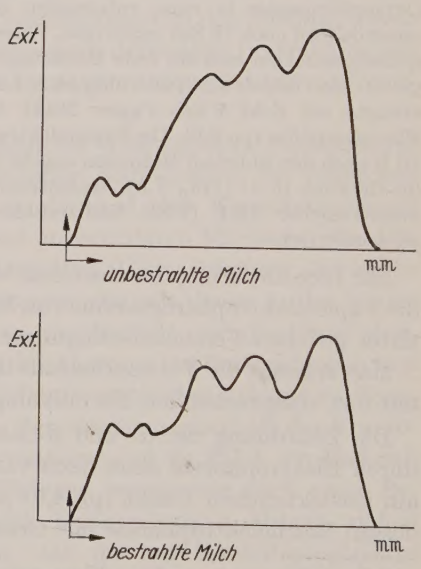


Abb. 4. Papierelektropherogramme des Caseins der unbestrahlten und bestrahlten Milch

Im Papierelektropherogramm der Gesamtmilch erkennt man also von rechts (Anode) nach links (Kathode) die Maxima vom α-Casein, β-Lactoglobulin, β-Casein, einem Globulin 2 und Globulin 3.

2. Papierelektrophorese der bestrahlten und unbestrahlten Gesamtmilch

In Abb. 3 sind vergleichend die Elektropherogramme bestrahlter und unbestrahlter Gesamtmilch abgebildet.

Qualitative Unterschiede sind nicht festzustellen. Nach Einzeichnung der Gaußschen Verteilungskurven ergaben sich bei der quantitativen Auswertung für die einzelnen Fraktionen als Mittelwerte aus je 35 bis 50 Streifen der bestrahlten und der unbestrahlten Milch die in Tab. 2 zusammengestellten Werte.

Tabelle 2

Milcheiweißfraktion	Rohmilch %	bestrahlte Milch %	Δ
α-Casein	31,8	33,2	+ 1,4
β-Lactoglobulin	29,5	28,0	— 1,5
β-Casein	19,1	19,9	+ 0,8
Globulin 2	9,8	9,0	— 0,8
Globulin 3	9,4	10,1	+ 0,7
Σ	99,6	100,2	

Die Fraktionen α-, β-Casein und Globulin 3 nehmen zu, β-Lactoglobulin und Globulin 2 nehmen ab.

Im Papierelektropherogramm des nach VAN SLYKE/BAKER gewonnenen Caseins aus bestrahlter und unbestrahlter Milch (Abb. 4) sind keine wesentlichen Unterschiede festzustellen (Versuchsbedingungen wie in 1.).

Die im folgenden zur Stützung und Vervollständigung der elektrophoretischen Befunde an der bestrahlten und unbestrahlten Kuhmilch durchgeführten quantitativen Analysen einiger Milchbestandteile beschränken sich auf die Bestimmung des Stickstoffs der entsprechenden Fraktion. Die angegebenen Werte sind das Mittel aus je 6 Einzelanalysen von drei verschiedenen nach der Norm bestrahlten und unbestrahlten Milchproben.

3. Bestimmung des Caseinstickstoffs

In Anlehnung an eine Vorschrift von KIEFERLE u. GLOETZL[7] wurde der Casein-N der bestrahlten und unbestrahlten Milch wie folgt ermittelt: 10 ml entrahmte Milch wurden mit dest. Wasser 1:10 verdünnt. Entsprechend 2 ml Milch gab man davon 20 ml in ein 100 ml-Becherglas und versetzte sehr langsam unter Rühren mit 3 ml 0,1 n Essigsäure. Den Niederschlag ließ man absitzen und filtrierte durch ein hartes Filter. Der Rückstand wurde mit Wasser gut nachgewaschen und das Filtrat auf etwa 40 ml verdünnt. Der Niederschlag wurde samt Filter nach KJELDAHL verascht,

der Aufschluß auf 100 ml aufgefüllt und davon 5 ml zur Ammoniakdestillation verwendet. Vorgelegt wurden 5 ml 0,02 n Schwefelsäure; die Rücktitration erfolgte mit 0,02 n Natronlauge (Tashiro-Indicator).

Casein-N		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N* mg-%
540	555	+ 15

* Statistische Sicherheit: 97,5% nach dem van der Waerdenschen X-Test.

4. Bestimmung des β-Lactoglobulinstickstoffs

Nach KIEFERLE u. GLOETZL wurde der β-Lactoglobulin-N im Caseinfiltrat wie folgt bestimmt: Das Caseinfiltrat nach 3. wurde 30 min in ein kochendes Wasserbad gebracht, mit weiteren 0,5 ml 0,1 n Essigsäure versetzt und anschließend auf offener Flamme zum Aufkochen gebracht. Das ausgefallene β-Lactoglobulin ließ man absitzen, filtrierte durch ein hartes Filter klar, wusch den Rückstand mit heißem Wasser und veraschte das Filter samt Inhalt nach KJELDAHL. Das Filtrat diente zur Bestimmung des Gesamtrest-N. Der Kjeldahl-Aufschluß wurde auf 50 ml aufgefüllt und 5 ml wurden davon zur Ammoniakdestillation vorgelegt. Die Weiterverarbeitung erfolgte wie bei 3.

β-Lactoglobulin-N		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N* mg-%
76	71	—5

* Statistische Sicherheit: 97,5% nach dem van der Waerdenschen X-Test.

5. Bestimmung des Gesamtreststickstoffs

Der Gesamtrest-N umfaßt den Rest-N im engeren Sinne, sowie die Milchglobuline und Polypeptide, die man früher als Albumosen und Peptone bezeichnet hat. Der Gesamtrest-N wurde im Filtrat der β-Lactoglobulinfällung bestimmt, indem man das nach 4. gewonnene Filtrat unter Zusatz von konz. Schwefelsäure einengte und nach KJELDAHL veraschte. Den Aufschluß füllte man auf 50 ml auf und destillierte 20 ml davon zur Ammoniakbestimmung. Weiterverarbeitet wurde nach 3.

Gesamtrest-N		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N mg-%
70	73	+ 3

6. Bestimmung des Reststickstoffs im engeren Sinne

Der Rest-N im engeren Sinne wurde von uns im Filtrat einer Eiweißfällung mit Trichloressigsäure/Na-Wolframat ermittelt. Er umfaßt Aminosäuren, Ammoniak, Harnstoff, Amine, Purine usw. Zur Analyse des Rest-N im engeren Sinne verdünnte man 5 ml Magermilch in einem 50 ml-Maßkolben zu $^3/_4$ mit Wasser, setzte 5 ml

10%ige Trichloressigsäure und 2 ml 10%ige Na-Wolframatlösung zu, füllte bis zur Marke mit Wasser auf und schüttelte gut durch. Man ließ dann 12—24 Std im Kühlschrank stehen und filtrierte durch ein hartes Filter klar. Der Niederschlag wurde mit reichlich Wasser gewaschen und das Filtrat nach KJELDAHL verascht. Den Aufschluß des Filtrates füllte man auf 50 ml auf, legte 20 ml davon zur Ammoniakdestillation vor und verfuhr weiter wie in 3.

Rest-N im engeren Sinne		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N mg-%
33	34	+ 1

7. Bestimmung des Aminostickstoffs

Die Farbreaktion mit Ninhydrin spricht nicht nur auf Aminosäuren an, sondern zum Teil auch auf Amine und Ammoniak. Obwohl die Aminosäuren in der Milch die beiden anderen Bestandteile mengenmäßig überwiegen, soll hier vorsichtshalber nicht vom Amino*säure*-N, sondern vom *Amino*-N schlechthin gesprochen werden. Die vielfach vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung des Amino-N gehen vom Filtrat der Gesamteiweißfällung nach 5. oder 6. aus, das im Vakuum auf kleinstes Volumen eingeengt und mit Ninhydrin colorimetriert wird. Ein Erhitzen der Eiweißfiltrate, wie es in den älteren Arbeiten teilweise empfohlen wird, schien uns weniger geeignet, da, wie die etwas zu hohen Amino-N-Werte zeigten, die noch eiweiß- und polypeptidhaltigen Lösungen Zersetzungen erleiden, die das Ergebnis der Analyse verfälschen. Außerdem tritt beim Einengen der Lösungen im Vakuum starke Schaumbildung auf und die Rückstände sind meist schwach getrübt. Nach neueren Vorschriften trennt man die Aminosäuren aus dem Eiweißfiltrat mit Ionenaustauschern ab und colorimetriert die konzentrierten Eluate. Dies führt zu besseren Ergebnissen. Die Austauschereluate lassen sich ohne Schaumbildung auf kleine Volumina einengen. Zersetzungen der Peptid- und Eiweißreste sind dabei nicht zu befürchten.

Noch schneller kommt man zu den gleichen Ergebnissen, wenn man die entrahmte Milch zur Abtrennung der Aminosäuren unmittelbar mit einem Ionenaustauscher behandelt. Hierzu erwies sich folgendes Vorgehen als geeignet:

2 g KPS 200 (Agfa Wolfen) wurden 2 Tage in Wasser gequollen. Aktivierung erfolgte durch Schütteln mit 20 ml 2%iger Essigsäure und wiederholtes Auswaschen mit Wasser bis zur fast neutralen Reaktion. Dieser aktivierte Austauscher wurde mit 10 ml Magermilch, die auf etwa 25 ml mit Wasser verdünnt wurden, mehrere Minuten lang geschüttelt. Nach dem Absitzen des Harzes goß man die überstehende Flüssigkeit ab, wusch bis zur Entfernung der Milchreste mindestens zweimal mit Wasser und eluierte mit einer Mischung von 5 ml 10%iger Natronlauge/15 ml Wasser. Das Eluat goß man nach Absitzen des Kunstharzes ab und wusch noch zweimal mit 35—40 ml Wasser nach. Die vereinigten Eluate wurden mit wenig Eisessig auf p_H 6 gebracht und im Vakuum auf einem Wasserbad auf 25 ml eingeengt. 1 ml dieses Konzentrates mit 1 ml Ninhydrinreagens versetzt, wurde 30 min im siedenden Wasserbad gehalten, mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt und im Lange-Colorimeter photometriert.

Ninhydrinreagens. 0,89 $SnCl_2 \cdot 2\,H_2O$ in 500 ml 0,2 n Citratpuffer (21,008 g Citronensäure + 200 ml 1 n NaOH-Lösung auf 500 ml mit Wasser aufgefüllt) gelöst, wurden mit einer Lösung von 20 g Ninhydrin in 500 ml peroxydfreiem Dioxan (D 1,4) vermischt.

Eichkurve. Als Eichsubstanz diente Glykokoll, das in folgender Verdünnungsreihe in gleicher Weise photometriert wurde: 100; 75; 50; 25 μg Glykokoll/1 ml entsprechend 18,7; 14,0; 9,3; 4,7 μg Amino-N/1 ml.

Amino-N		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N mg-%
4,25	5,25	+ 1

8. Bestimmung des Ammoniakstickstoffs

Die vielfach in der Literatur vorgeschlagene Methode der Ammoniakbestimmung in der Milch durch Destillation im Vakuum ergab stets zu hohe Werte (4—5 mg-%). Wir bestimmten den NH_3-N in folgender Weise:

5 ml entrahmte Milch wurden auf etwa 20 ml mit Wasser verdünnt und an 2 g aktiviertem KPS 200 wie in 7. ausgetauscht. Die Eluate sammelte man in einem 100 ml-Maßkolben, fügte 10 ml Neßlers Reagens hinzu, füllte mit Wasser bis zur Marke auf und photometrierte.

Neßlers Reagens. 2,5 g KJ + 3,5 g HgJ_2 + 3 g Wasser + 100 g 15%ige Kalilauge wurden zu 100 ml mit Wasser aufgefüllt.

Eichkurve. 0,4716 g $(NH_4)_2$ SO_4/1 l entsprechend 0,1 mg NH_3-N/1 ml; Verdünnungsreihe: 0,1; 0,075; 0,05; 0,025; 0,01 mg NH_3-N/1 ml.

Ammoniak-N		Δ
unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	N mg-%
1,96	2,14	+ 0,18

9. Bestimmung des Säuregrades

Nach Soxhlet-Henkel ist der Säuregrad definiert als die Zahl Milliliter 0,025 n NaOH-Lösung, die zur Neutralisation von 100 ml Milch gegen Phenolphthalein erforderlich sind. Der Säuregrad der Kuhmilch liegt normalerweise zwischen 6 und 7.

Säuregrad		Δ
unbestrahlt	bestrahlt	Säuregrad
6,54	6,56	+ 0,02

10. Papierchromatographische Auftrennung der Aminosäuren und Amine der Milch

Zur qualitativen papierchromatographischen Trennung von Aminosäuren und Aminen in bestrahlter und unbestrahlter Milch bedienten wir uns folgender Methode:

30 g Ionenaustauscher KPS 200 wurden entsprechend 7. aktiviert und luftblasenfrei in eine Glasröhre geeigneter Größe filtriert. Über diese Säule ließ man langsam 1 l entrahmte Milch fließen, die auf etwa 1,5 l mit Wasser verdünnt worden war. Der Austauscher wurde nun mit reichlich Wasser nachgewaschen, bis alle Milchreste daraus entfernt waren und das Waschwasser klar ablief. Die am Kunstharz gebundenen Aminosäuren und Amine wurden mit 50 ml 2%iger Natronlauge eluiert und mit 150 ml Wasser nachgewaschen. Die vereinigten Eluate brachte man mit

wenig Eisessig auf p_H 5—6 und engte im Vakuum auf dem Wasserbad auf etwa 50 ml ein. Dieses Konzentrat wurde zur chemischen Trennung der Aminosäuren von den Aminen mit NaOH auf p_H 10—11 eingestellt und wiederholt ausgeäthert (2mal 100 ml Äther). Die Aminosäuren verblieben in der wäßrig-alkalischen Phase, die man im Vakuum auf etwa 10 ml einengte. Die vereinigten Ätherphasen wurden mit 6 bis 7%iger Salzsäure (2mal 50 ml) ausgeschüttelt, die Amine dabei als Hydrochloride in die saure wäßrige Phase übergeführt und diese im Vakuum auf etwa 10 ml konzentriert.

Die so erhaltenen Aminosäure- und Aminkonzentrate von bestrahlter und unbestrahlter Milch wurden nach der kombinierten Rundfilter-Streifen-Methode aufsteigend mit Butanol-Eisessig-H_2O (4:1:5) auf Schl. & Sch. Papier 2043b chromatographisch getrennt. Bestrahlte und unbestrahlte Milch zeigten keine qualitativen Unterschiede in der Zusammensetzung weder der Aminosäure noch der Amine. Eine quantitative Auswertung der Papierchromatogramme erfolgte nicht, da die methodischen Fehler weit größer sind als die zu erwartenden Veränderungen in der Zusammensetzung, zumal da diese sich auf eine Vielzahl von Komponenten verteilen können.

Die Aminosäuren der Milch sind bekannt. Weniger bekannt ist ihr Gehalt an Aminen. In Tab. 3 sind die R_f-Werte der von uns ermittelten Amine zusammengestellt.

Tabelle 3

Aminfraktion	R_f-Wert (Butanol-Eisessig-Wasser [4:1:5])
1	0,22
2	0,30
3	0,35
4	0,46

Ihre Konzentration in der Milch war außerordentlich gering. Eine chemische Identifizierung wurde daher nicht versucht.

Bei Untersuchung am isolierten Meerschweinchendarm nach Gaddum hatten die Aminkonzentrate weder der unbestrahlten noch der bestrahlten Milch eine kontrahierende Wirkung, obwohl das Versuchsorgan bereits auf 1 μg-% Histaminhydrochlorid deutlich ansprach.

Diskussion der Versuchsergebnisse

Durch papierelektrophoretische Auftrennung konnten in der Gesamtmilch 5 Eiweißfraktionen: α-Casein, β-Lactoglobulin, β-Casein, und dazu noch zwei weitere Globuline nachgewiesen werden. Unter Bestrahlungsbedingungen, die entsprechend den Richtlinien der Pädiater auf die Erzeugung von 300—500 IE Vitamin D je 1 l Milch mit dem UV-Licht eines Hg-Hochdruckbrenners eingestellt waren, wiesen die vorliegenden Untersuchungen erstmalig Veränderungen am Eiweiß nach. Die quantitative Analyse einer Vielzahl von Papierelektropherogrammen der bestrahlten und unbestrahlten Gesamtmilch ergab eine Vermehrung der Casein- und Verminderung der β-Lactoglobulinfraktion. Die qualitative Zusammensetzung der papierelektrophoretisch erfaßbaren Milcheiweiße veränderte sich bei der UV-Bestrahlung nicht. Die Ergebnisse der Papierelektrophorese wurden ergänzt durch Stickstoffanalysen der Eiweiß- und einiger anderer Fraktionen der bestrahlten und unbestrahlten Milch, die eine ähnliche Tendenz zeigten. Tab. 4 gibt eine Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

Nach dem van der Waerdenschen X-Test errechnet sich für die Zunahme des Casein-N und für die Abnahme des β-Lactoglobulin-N eine statistische Sicherheit von jeweils 97,5%. Gesamtrest-N, Rest-N im engeren Sinne, Amino-N, Ammoniak-N und Säuregrad bleiben praktisch innerhalb der Meßfehler unverändert.

Versuchen wir nunmehr ein etwas klareres Bild zu gewinnen von den chemischen Reaktionen, die unseren am Milcheiweiß erhobenen Befunden mutmaßlich zugrunde liegen, so ist es zweckmäßig, zunächst einen Blick

Tabelle 4

Milchfraktion	unbestrahlt mg-%	bestrahlt mg-%	Δ mg-%
Casein-N	540	555	+ 15
β-Lactoglobulin-N	76	71	— 5
Gesamtrest-N	70	73	+ 3
Rest-N im engeren Sinne	33	34	+ 1
Amino-N	4,25	5,25	+ 1
Ammoniak-N	1,96	2,14	+ 0,18
Säuregrad	6,54	6,56	± 0

auf die Wirkungen zu werfen, welche die UV-Bestrahlung auf das Eiweiß im allgemeinen ausübt. Über diesen Chemismus ist im Prinzip bekannt[1], daß die absorbierte Lichtenergie vornehmlich zur Sprengung von Wasserstoff- oder S-S-Brücken führt und damit eine gewisse Entknäuelung der Makromoleküle bewirkt. Daneben können aber auch echte Peptidbindungen der Proteine besonders an den im UV intensiv absorbierenden Phenylalanin-, Tryptophan- und Tyrosin-Bausteinen photochemisch gesprengt werden und niedermolekulare Bruchstücke bilden. Von Sanijar u. Mitarb.[10] sind bereits derartige niedermolekulare Reaktionsprodukte durch Messung der Sedimentationskurven UV-bestrahlter Proteine in der Ultrazentrifuge wahrscheinlich gemacht worden. In kurzfristig bestrahlter Milch ist die direkte Erfassung solcher Eiweißbruchstücke naturgemäß nicht einfach, da sie nur in sehr geringen Konzentrationen zu erwarten sind. Immerhin wird man aber im Hinblick auf die vorstehend geschilderten Befunde wohl auch hier an die Möglichkeit denken müssen, daß unter dem Einfluß des UV-Lichtes peptidartige Bruchstücke sich einerseits von Fraktionen des β-Lactoglobulins lösen und dafür andererseits mit den Fraktionen des Caseins gewisse physikalisch-chemische Beziehungen aufnehmen oder jedenfalls elektrophoretisch mit ihr wandern.

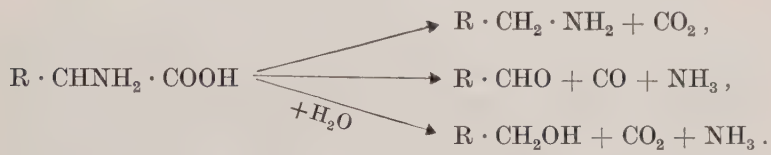
Ähnlich wie bei UV-Bestrahlung verändern sich die hier untersuchten Bestandteile der Milch auch beim Erhitzen. Das zeigt eine auszugsweise wiedergegebene Übersicht von Kieferle u. Gloetzl[7] (Tab. 5).

Bestrahlt man im Modellversuch wäßrige Lösungen reiner aliphatischer α-Aminosäuren, so erhält man gemäß folgender Gleichung in

Tabelle 5

Milchfraktion	Rohmilch mg-%	Erhitzungstemperatur 85° C mg-%	Erhitzungstemperatur Kochtemperatur mg-%	Δ mg-%
Casein-N	348,3	347,8	383,0	+ 34,7
β-Lactoglobulin-N	75,7	53,3	13,9	— 61,8
Gasamtrest-N	123,6	148,6	152,0	+ 28,4
Rest-N im engeren Sinne	31,1	35,0	37,8	+ 6,7
Amino-N	4,1	4,4	5,4	+ 1,3
Ammoniak-N	1,1	1,4	1,5	+ 0,4
Säuregrad	8,0	7,8	8,4	± 0

geringen Ausbeuten Alkohole und Vertreter von pharmakologisch hochwirksamen Körperklassen, nämlich Aldehyde und Amine[8]:



Länger bekannt ist z. B. die photochemische Bildung von Histamin aus Histidin[6] und nach den Angaben von Rex-Kiss u. Went[9] soll sogar normale Muttermilch schon 0,5—10 μg-% Histamin enthalten.

Der hierdurch geweckte Verdacht, daß sich bestrahlte Milch durch die Entstehung von Aminen womöglich in ein gesundheitsschädliches Produkt verwandelt, bestätigte sich aber nicht. Die aus bestrahlter und unbestrahlter Milch isolierten Amine erwiesen sich als qualitativ identisch und bei der biologischen Prüfung am Meerschweinchendarm stellten sich die fraglichen Milchfraktionen als wirkungslos heraus.

Die weitergehende Frage aber, ob die sonstigen, am Eiweiß nachgewiesenen Veränderungen ernährungsphysiologisch etwa eine Wertminderung der Milch bedeuten, sei es durch Bildung allergisch wirkender Photoprodukte oder durch Schädigung von Immunglobulinen, das kann auf Grund der vorliegenden Versuche nicht entschieden werden. Doch möchten wir glauben, daß unsere Ergebnisse zumindest zur Vorsicht mahnen.

Zusammenfassung

Bei vergleichender Untersuchung von unbestrahlter und mit UV-Licht bestrahlter, Vitamin-D-angereicherter Kuhmilch unter Bedingungen, die entsprechend den Forderungen der Pädiater auf die Erzeugung von

300—500 IE eingestellt waren, konnten wir an den 5 aufgetrennten Eiweißfraktionen: α-Casein, β-Lactoglobulin, β-Casein sowie zwei weiteren Globulinen folgende Unterschiede feststellen:

1. Papierelektrophoretisch ließ sich in bestrahlter Milch eine deutliche Vermehrung der Caseinfraktion, andererseits eine Verminderung der β-Lactoglobulinfraktion nachweisen.

2. Bei Stickstoffanalysen fanden wir entsprechend in der bestrahlten Milch eine Vermehrung des Casein-N und eine Verminderung des β-Lactoglobulin-N.

3. Nach dem van der Waerdenschen X-Test errechnete sich für die Zunahme des Casein-N und für die Abnahme des β-Lactoglobulin-N eine statistische Sicherheit von 97,5%. Die übrigen noch untersuchten Fraktionen: Gesamtrest-N, Rest-N im engeren Sinne, Amino-N, Ammoniak-N und entgegen unseren Erwartungen auch die Fraktion der Amine, erwiesen sich innerhalb der Meßfehler als unverändert.

4. Die chemische und ernährungsphysiologische Bedeutung vorstehender Befunde wurde erörtert.

Literatur

[1] Dannenberg, H.: Angew. Chem. **63**, 208 (1951). — [2] Dieckhoff, J., R. Koch u. W. Ponsold: Mschr. Kinderheilkunde **107**, 232 (1959). — [3] Diemair, W., H. Janecke u. D. Ott: diese Z. **143**, 354 (1954). — [4] Diemair, W., H. Janecke u. D. Ott: diese Z. **143**, 244 (1954). — [5] Hellbrügge, T. F., L. Scheid-Seydel u. H. Martin: Z. Kinderheilkunde **70**, 1 (1951). — [6] Holtz, P.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **175**, 97 (1934). — [7] Kieferle, F., u. J. Gloetzl: Milchwirtsch. Forsch. **11**, 63 (1931). — [8] Pfordte, K., u. G. Leuschner: Strahlentherapie **113**, 140 (1960). — [9] Rex-Kiss, B., u. F. Went: Z. klin. Med. **139**, 26 (1941). — [10] Sanijar, E. B., L. E. Krejci u. E. O. Kraemer: Biochemic. J. **33**, 1 (1939). — [11] Slatter, W. L., u. Q. van Winkle: J. Dairy Sci. **35**, 1083 (1952). — [12] van Slyke, L. L., u. J. C. Baker: J. biol. Chemistry **35**, 127 (1918). — Gróh, J.: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **226**, 32 (1934).

Prof. Dr. K. Pohle, Dr. K. Pfordte,
Pharmakologisches Institut der Martin Luther-Universität Halle, Leninstraße 22a.

Aus dem Organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer AG, Leverkusen

Die gaschromatographische Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen unter besonderer Berücksichtigung des o-Kresolgehalts in Trikresylphosphat

Von
KARL WRABETZ und WERNER SASSENBERG

Mit 4 Textabbildungen

(Eingegangen am 4. November 1960)

Allgemeines

Es ist bereits eine Reihe von Arbeiten bekannt, die sich mit der gaschromatographischen Untersuchung von Phenolen befassen[1,4,6,8–10,12]. Für diesen Zweck wurden sehr verschiedene Substanzen als stationäre Phasen angewendet[3], unter anderem auch häufig der Phthalsäuredinonyl- (bzw. -octyl oder -decyl)-ester. Weitere systematische Arbeiten von JANÁK u. Mitarb.[7] beschäftigen sich dagegen speziell mit hydroxylgruppenhaltigen Verbindungen (Dulcit, Mannit und andere mehr), die besondere Selektiveigenschaften besitzen.

In der hier vorgelegten Arbeit soll gezeigt werden, daß bei geeigneter Wahl der Arbeitsbedingungen unter Anwendung von Dinonylphthalat als stationärer Phase so gute Phenoltrennungen erzielt werden können, daß sich nahezu alle diesbezüglichen Aufgaben lösen lassen, die normalerweise in der analytischen Praxis anfallen. Schwierigkeiten bereitet die bislang nur partiell erhaltene Trennung von m- und p-Kresol und die Trennung der isomeren Xylenole 2,4- und 2,5-Dimethylphenol.

Ein wichtiges Anwendungsgebiet der Gaschromatographie von Phenolen ist die Bestimmung des o-Kresolgehalts von Trikresylphosphat, das vor allem als Weichmacher häufige Anwendung findet. Werden zur Herstellung dieses Produkts Kresolfraktionen mit einem relativ hohen Gehalt an o-Kresol eingesetzt, so erhält man ein Produkt mit toxischen Eigenschaften; ganz ähnlich verhält sich nach neueren Untersuchungen auch das o-Äthylphenol[2,5]. Daher ist eine Analysenmethode von großer Bedeutung, welche die Untersuchung des Trikresylphosphats auf kleine Mengen o-Kresol (bzw. o-Äthylphenol) zuverlässig gestattet. Eine früher im organisch-analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer[11] ausgearbeitete flüssigkeitschromatographische Methode erfüllte diese Anforderung. Später zeigte es sich jedoch, daß bei bestimmten Kresolgemischen, vor allem bei solchen, die aus Braunkohlenteer stammten,

Störungen auftraten, die die Einführung zusätzlicher Arbeitsgänge notwendig machten. Wahrscheinlich war dies auf die Gegenwart bestimmter Xylenole oder Äthylphenole in größerer Menge zurückzuführen. Es lag daher nahe, die Flüssigkeitschromatographie auf diesem Gebiet durch die Gaschromatographie zu ersetzen, wie dies in unserem Laboratorium im vollen Umfang geschehen ist.

Qualitative und quantitative gaschromatographische Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen

Apparatur und Arbeitsbedingungen

Die gaschromatographischen Analysen wurden in einer im wesentlichen in unserem Werk von Herrn Dr. H. W. BRANDT (Ing. Abt. AP 1) entwickelten und gebauten Apparatur ausgeführt.

In der Abb. 1 ist ein derartiges aus zwei Säuleneinheiten bestehendes Gerät abgebildet, dessen Einheiten wahlweise an den Schreiber angeschlossen werden können. Davon dient die linke Einheit der Phenol-Kresol-Xylenol-Analyse. Die Säuleneinheiten — als Ganzes aus Glas angefertigt und mit Injektionsstutzen versehen — hängen in einem mit Blech verkleideten Isoliermantel aus Asbest; eine nichtisolierte Säule ist rechts neben der langen Einheit zu sehen. Die als Detektor dienende Gow-Mac-Wärmeleitzelle (System Pretzel)* ist in einem Wärmeaustauscher aus Kupfer eingebaut, der seinerseits wieder eine von einem Blechkasten umschlossene Asbestisolierung hat und oberhalb der Säuleneinheit angebracht ist. Die Beheizung von Säule und Wärmeleitzelle erfolgt getrennt mit dem Dampf einer geeigneten Flüssigkeit; zur Kondensation der Dämpfe werden je nach Siedepunkt Wasser- oder Luftkühler benutzt. Die Heizleistung der Heizhauben kann stufenlos mittels der rechts unten liegenden Trafos geregelt werden. Zur Verbindung von Säuleneinheit und Detektoreinheit benutzen wir möglichst kurze Siloprenschläuche, ebenso sind die zum Verschluß der Injektionsstutzen dienenden Einspritzstopfen aus Silopren hergestellt. Der Schaltkasten links neben der langen Einheit enthält den Empfindlichkeitsstufenregler, ein Nullpunktspotentiometer, die Brückenstromregulierung und den Schalter zur wahlweisen Benutzung der beiden Säuleneinheiten. Die Stromversorgung der Wärmeleitzelle erfolgt mit Bleiakkumulatoren (Autobatterien). Für die Aufzeichnung der Chromatogramme dient ein 1 mV-Kompensograph der Fa. Siemens u. Halske, Karlsruhe. Der Vordruck des Trägergases wird mit Hilfe einer sogenannten Samson-Stellvorrichtung** reguliert, es können dafür aber auch andere geeignete Reduziereinheiten benutzt werden.

Diese kurz beschriebene gaschromatographische Apparatur läßt sich, falls mechanische und elektrische Werkstätten sowie eine Glasbläserei zur Verfügung stehen, mit einem geringen finanziellen Aufwand selbst herstellen, und sie leistet für den vorliegenden Zweck ausgezeichnete Dienste. Sie ist besonders da am Platze, wo ein oftmaliger Wechsel von Säulenfüllung und Arbeitstemperatur nicht erforderlich ist.

Für die Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen (bis einschließlich 3,4-Dimethylphenol) werden folgende *Arbeitsbedingungen* eingehalten:

Arbeitstemperatur: 144° C (o-Xylol-Dampf); Brückenstrom: 250 mA; Trägergas: Wasserstoff; Druck vor der Säule: 0,75 atü; Druck hinter der Säule: etwa

* Zu beziehen durch Dr. Virus, K. G., Bonn.

** Samson-Stellvorrichtung, Ausf. 705 P, zu beziehen von der Fa. Samson Apparatebau AG., Frankfurt (Main).

760 Torr; Strömungsgeschwindigkeit: 230 ml/min; Säulenform: einfaches U-Rohr; Säulenlänge: 3 m; Säulendurchmesser: 0,48 cm; Packungsdichte der Säule: 46 g/100 ml.

Herstellung des Säulenfüllmaterials. Chromosorb R (Johns-Manville, geglüht, unbehandelt, 30/60 mesh)* wird mit konz. Salzsäure vollständig übergossen und

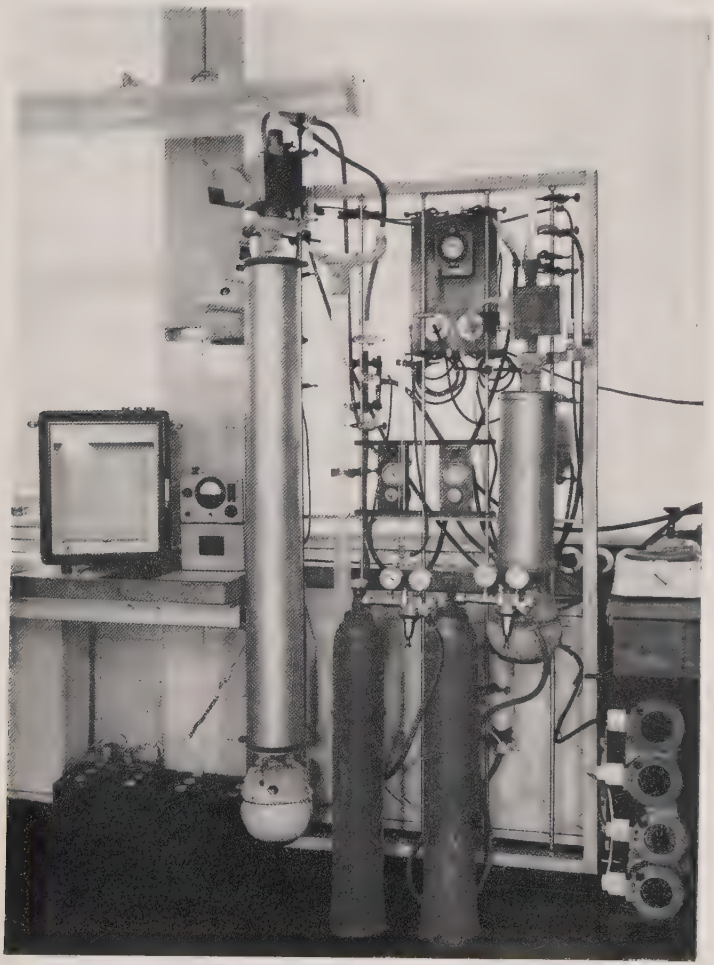


Abb. 1. Gaschromatograph mit zwei Säuleneinheiten, die wahlweise benutzt werden können

mehrere Stunden stehen gelassen, wobei man von Zeit zu Zeit die Masse durchrührt. Man läßt noch über Nacht stehen und saugt dann über eine Sinternutsche ab. Danach wird so lange mit Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser neutral ist. Die Hauptmenge des anhaftenden Wassers wird durch Aceton verdrängt und das

* Chromosorb kann in verschiedenen Sorten und Korngrößen von der Fa. Lehmann u. Voss, Hamburg, bezogen werden.

Chromosorb danach gut getrocknet. Das so vorbehandelte Material wird zur Entfernung grober und feiner Anteile unter Benutzung von Sieben (DIN 1171) mit den lichten Maschenweiten 0,4 und 0,3 mm ausgesiebt. Die Fraktion 0,3—0,4 mm wird verwendet. Es werden nun 30 g Dinonylphthalat (Merck, für Gaschromatographie) in Chloroform gelöst und mit dieser Lösung 100 g des gewaschenen und gesiebten Chromosorbs übergossen, wobei man so viel Chloroform zugibt, daß alles Chromosorb bedeckt ist. Man läßt einige Stunden bei Raumtemperatur stehen und treibt dann das Chloroform unter ständigem Rühren auf dem Dampfbad völlig ab; das Material ist danach gebrauchsfertig.

Chromosorb ziehen wir dem vielfach angewandten Kieselgur deswegen vor, weil es mit der stationären Phase beladen wesentlich „trockener" und rieselfähiger bleibt und eine gleichmäßige und gut durchlässige Füllung der Säulen ohne besondere Hilfsmittel ermöglicht. Das Füllen der Säule wird von Hand vorgenommen, das Erreichen der günstigsten Packungsdichte ist eine Sache der Erfahrung. Das Füllmaterial wird am Säulenende durch einen kleinen Bausch aus Verbandswatte fixiert.

Zur Ausführung einer gaschromatographischen Analyse werden etwa 2 Teile des zur Untersuchung vorliegenden Substanzgemischs mit etwa 1 Teil Aceton verdünnt bzw. in Lösung gebracht und dem Gerät mit einer Tuberculin-Ganzglasspritze etwa 0,005—0,01 ml dieser Acetonlösung zugeführt.

Qualitative Ergebnisse

Für den vorliegenden Zweck und für die Anwendung in der industriellen Praxis allgemein beweist das Dinonylphthalat als stationäre Phase

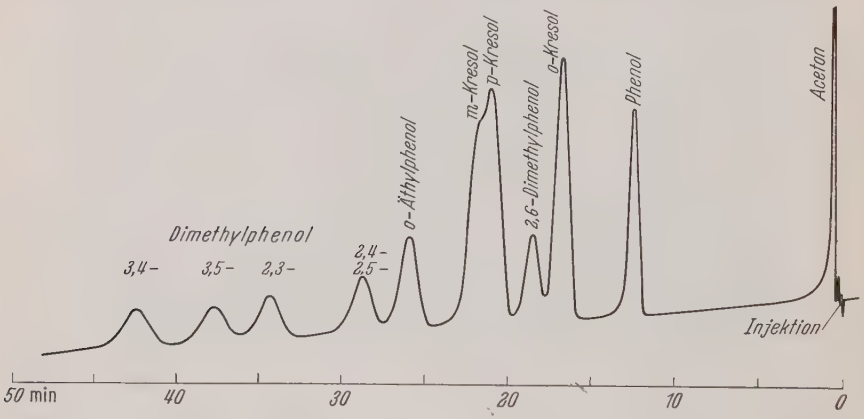


Abb. 2. Gaschromatogramm eines Phenol-Kresol-Xylenol-Testgemischs. Säule: Dinonylphthalat auf Chromosorb/3 m; Empfindlichkeit 10; Temperatur 144° C; Druck 0,75 atü; Strömung 230 ml/min; Vorschub 2; Menge 0,01; Trägergas H_2; Strom 250 mA

nach unseren Erfahrungen das günstigste Wirkungsspektrum. Die in unserem Laboratorium erzielte sehr gute Trennwirksamkeit, wie sie in der Literatur bisher noch nicht beschrieben worden ist, führen wir haupt-

sächlich auf die besondere Bearbeitung des Säulenfüllmaterials, die sorgfältige Füllung der Säule bei richtiger Packungsdichte und die günstige geometrische U-Rohr-Form der Säule selbst zurück. In Abb. 2 ist das Originalchromatogramm einer Testmischung, bestehend aus Phenol, o-Kresol, 2,6-Dimethylphenol, m-Kresol, p-Kresol, o-Äthylphenol, 2,4-(+ 2,5-)Dimethylphenol, 2,3-, 3,5- und 3,4-Dimethylphenol, dargestellt.

Aus der Abbildung sind Lage und absolute Retentionszeit der Komponenten ersichtlich. Die relativen Retentionen (r), die wie üblich auf die Retention des Phenols bezogen sind, enthält Tab. 1. Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerte aus jeweils etwa 10 Einzelmessungen, die sich über einen längeren Zeitraum erstreckten. Als Ausgangspunkt der Streckenmessungen wurde der Luft-peak verwendet. Weiter enthält Tab. 1 Angaben über die in der Praxis erreichten ungefähren theoretischen Bodenzahlen (n), die nach der üblichen Näherungsformel

Tabelle 1. *Relative Retentionen (r) und theoretische Bodenzahlen (n) von Phenolen*

Verbindung	r	n
Phenol	1,00	1800
o-Kresol	1,35	1800
2,6-Dimethylphenol	1,50	—
p-Kresol	1,70	—
m-Kresol	1,75	—
o-Äthylphenol	2,11	2400
2,4-Dimethylphenol	2,34	—
2,5-Dimethylphenol	2,34	—
2,3-Dimethylphenol	2,79	2550
p-Äthylphenol	2,88	—
3,5-Dimethylphenol	3,06	—
3,4-Dimethylphenol	3,45	2800

$$n = 16 \cdot s^2/d^2$$

errechnet wurden (s Retentionsstrecke; d Bandenbreite). Diese Zahlen weisen je nach injizierter Substanzmenge, Zustand der Säulenfüllung usw. gewisse Schwankungen auf.

Die vollständige Trennung von p- und m-Kresol ist wegen der kleinen Siedepunktsdifferenz dieser beiden Substanzen mit den Mitteln der klassischen Gaschromatographie, d. h. unter Verwendung von normal gepackten Säulen und Wärmeleitfähigkeitsdetektoren, nur schwer zu erreichen. In Abb. 2 ist eine Trennung bereits angedeutet, und es ist uns in günstigen Fällen mit besonders gleichmäßig gepackten Säulen gelungen, brauchbare Trennungen dieser beiden Kresolisomeren zu erhalten.

Nach einer systematischen Untersuchung von neuen stationären Phasen haben wir jedoch unter anderem im Phthalsäure-di-(β-cis-(I + II)-dekalyl)ester und 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)-β-cis(I + II)-dekalylester zwei Substanzen gefunden, die für die

p-m-Kresol-Trennung erheblich besser geeignet sind als der Phthalsäuredinonylester. Wir konnten so für die Praxis verwertbare Tren-

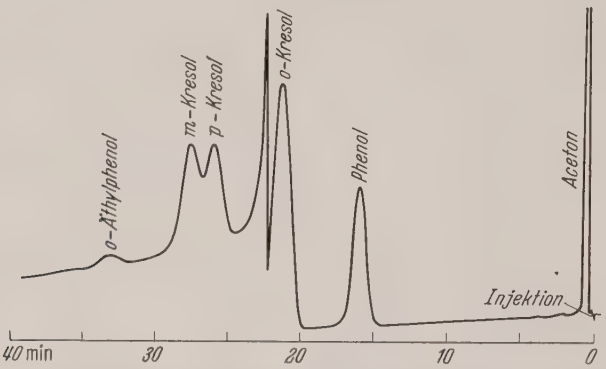


Abb. 3. Trennung eines Phenol-Kresolgemisches mit Phthalsäure-di-(β-cis [I + II]-dekalyl)-ester als stationärer Phase. Empfindlichkeit 20/5; Temperatur 144° C; Druck 0,80 atü; Strömung 240 ml/min; Vorschub 2; Menge 0,01; Trägergas H_2; Strom 250 mA

nungen ohne besondere Verlängerung der Retentionszeiten erzielen (vgl. Abb. 3). Diese Untersuchungen sind jedoch noch im Gange.

Quantitative Testanalysen

Die Bandenflächen der Gaschromatogramme können, da sie symmetrisch sind, nach der sogenannten Rechteckmethode vermessen werden: die Bandenhöhe jedsr Komponente wird mit der Bandenbreite in halber Höhe multipliziert und so der Inhalt der Gauß-Kurve durch eine Rechteckfläche angenähert. Die weitere Berechnung erfolgt in der Regel nach der „internen Normierung": alle Bandenflächen werden auf die gleiche Empfindlichkeitsstufe bezogen, ihre Summe gleich 100 gesetzt und prozentual aufgeteilt. Die so erhaltenen Werte stellen nach allen bisherigen Erfahrungen, mehr oder weniger gut angenähert, Gewichtsprozente dar.

Nach Untersuchung einer größeren Zahl von eingewogenen Testgemischen fanden wir, daß man bessere Resultate erhält, wenn die Phenolfläche mit einem Korrekturfaktor von *0,90* und alle Xylenolflächen mit einem Faktor *1,10* multipliziert werden, die Kresolflächen sind nicht korrekturbedürftig. Wir können also schreiben:

$$\text{G-\%}\ (\text{Phenol}) = \frac{100 \cdot 0{,}90 \cdot F\,(\text{Phenol})}{0{,}90 \cdot F\,(\text{Phenol}) + F\,(\text{Kresole}) + 1{,}10 \cdot F\,(\text{Xylenole})}\ ;$$

$$\text{G-\%}\ (\text{Kresol}) = \frac{100 \cdot F\,(\text{Kresol})}{0{,}90 \cdot F\,(\text{Phenol}) + F\,(\text{Kresole}) + 1{,}10 \cdot F\,(\text{Xylenole})}\ ;$$

$$\text{G-\%}\,(\text{Xylenol}) = \frac{100 \cdot 1{,}10 \cdot F\,(\text{Xylenol})}{0{,}90 \cdot F\,(\text{Phenol}) + F\,(\text{Kresole}) + 1{,}10 \cdot F\,(\text{Xylenole})}\ .$$

(G-% = Gewichtsprozent; F = Flächen bzw. Flächensummen).

Die Äthylphenole wurden nicht in die quantitative Untersuchung einbezogen, da sie in den in der Praxis anfallenden Kresol- oder

Tabelle 2. *Quantitative Analysen von Phenol-Kresol-Xylenol-Testmischungen*
(G-% = Einwaageprozente; G-% gef. = gefundene Gewichtsprozente)

Test Nr.	Phenol		o-Kresol		2,6-Dimethyl-phenol		p-Kresol		m-Kresol		2,4-Dimethyl-phenol 2,5-Dimethyl-phenol		2,3-Dimethyl-phenol		3,5-Dimethyl-phenol		3,4-Dimethyl-phenol	
	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.	G-%	G-% gef.
1	9,3	9,4	79,5	78,4	3,3	4,4	3,2	3,0	4,7	4,8								
		9,4		79,5		3,3		2,8		5,0								
		9,5		79,1		3,6		3,0		4,8								
Mittel	....	9,4		79,0		3,8		2,9		4,9								
2	8,0	8,0	75,0	75,1	2,5	2,1	4,2	4,4	5,2	5,6	5,1	4,8						
		8,3		73,7		2,8		4,4		5,6		5,2						
		8,0		74,8		2,7		3,9		5,6		5,0						
Mittel	....	8,1		74,5		2,5		4,2		5,6		5,0						
3	8,1	7,6	19,5	18,7	5,3	5,6	52,3	53,2			14,8	14,9						
		7,9		18,5		5,2		53,5				14,9						
		7,9		19,0		5,1		52,3				15,7						
Mittel	....	7,8		18,7		5,3		53,0				15,2						
4	4,1	3,7	6,1	5,7	8,9	9,2			37,1	37,9	17,8	18,4	9,7	9,2	6,9	6,7	9,4	9,2
		3,8		6,0		8,8				37,6		19,0		8,7		7,3		8,8
		3,7		5,9		9,2				37,1		18,0		9,5		7,3		9,4
Mittel	....	3,7		5,9		9,1				37,5		18,5		9,2		7,1		9,1
5	11,0	10,0	3,6	3,4	10,8	10,9	40,7	42,7			14,2	14,2	5,2	4,7	6,3	6,3	8,2	7,8
		10,2		3,6		11,0		41,2				14,7		5,0		6,3		8,0
		10,9		3,7		10,8		39,8				14,0		5,4		6,6		8,8
Mittel	....	10,4		3,6		10,9		41,2				14,3		5,0		6,4		8,2

Xylenolgemischen ihrer geringen Menge wegen keine Rolle spielen. Tauchen gelegentlich kleine Mengen dieser Substanzen auf, so werden ihre Flächen wie Xylenolflächen behandelt.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse einiger auf diese Weise quantitativ analysierter Testgemische aus eingewogenen Reinsubstanzen zusammengestellt. Die Abweichungen der Einzelmessungen bewegen sich in den bei derartigen Analysen üblichen Grenzen, genauere Resultate kann man durch Mittelwertbildung aus mehreren Einzelanalysen erhalten.

Bestimmung des o-Kresolgehalts von Trikresylphosphat

Der gaschromatographischen Bestimmung des o-Kresols geht ein chemischer Aufschluß des Trikresylphoshpats voraus, der das Gemisch der Kresole quantitativ und in reiner Form aus dem Ester in Freiheit setzt. Das seinerzeit für die flüssigkeitschromatographische Analyse angewandte Aufschlußverfahren[11] wurde übernommen und hat sich bisher ausgezeichnet bewährt.

Das danach erhaltene Kresolgemisch, das absichtlich noch Methylenchlorid als Verdünnungsmittel enthält, wird gaschromatographisch nach den in den vorhergehenden Abschnitten wiedergegebenen Vorschriften analysiert, wobei der Zusatz von Aceton als Verdünnungsmittel entfällt. Dieses Verfahren ist spezifisch, und Störungen, wie sie infolge von Beimengungen von irgendwelchen Xylenolen oder Äthylphenolen bei der flüssigkeitschromatographischen Analyse beobachtet wurden, können nicht auftreten. Überdies erhält man aus dem Gaschromatogramm nicht allein den o-Kresolgehalt, sondern es bietet eine qualitative und quantitative Vollanalyse des im Trikresylphosphat gebundenen Phenol-Kresol-Xylenol-Äthylphenol-Gemischs.

Eine Reihe von Trikresylphosphaten wurde parallel sowohl nach der alten flüssigkeitschromatographischen und nach der gaschromatographischen Methode untersucht. Die nach beiden Verfahren erhaltenen o-Kresolgehalte stimmten bestens überein. In Abb. 4 ist das Gaschromatogramm eines aus einem Trikresylphosphat gewonnenen Kresolgemischs dargestellt.

Wird der Aufschluß des Trikresylphosphats nicht völlig korrekt durchgeführt, so kommt es gelegentlich vor, daß dicht hinter dem Phenol (in Abb. 4 mit Pfeil bezeichnet) eine bisher unbekannte Verbindung in kleiner Menge erscheint, die offenbar aus den angewandten Reagentien stammt und natürlich bei der Auswertung unberücksichtigt bleibt. Enthält das Kresolgemisch noch etwas Äthylenglykolmonoäthyläther, so erscheint diese Verbindung, ohne zu stören, im Gaschromatogramm weit vor dem Phenol (vgl. Abb. 4).

Die Zusammensetzung des Kresolgemischs aus Trikresylphosphat hängt natürlich von der Qualität des eingesetzten Kresols ab und weist zum Teil

erhebliche Schwankungen auf. Nach unseren bisherigen Erfahrungen besteht der Hauptanteil aus m-p-Kresol, daneben finden sich stets Phenol, o-Kresol, 2,6- und 2,4-(2,5-)Dimethylphenol. In geringer Konzentration und nur gelegentlich tauchen 2,3-, 3,5-Dimethylphenol und p- und o-Äthylphenol auf, während 3,4-Dimethylphenol bisher nicht beobachtet wurde.

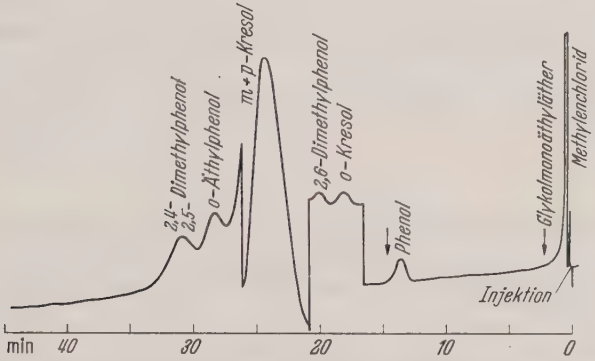


Abb. 4. Gaschromatogramm eines Kresolgemisches aus Trikresylphosphat. Säule: Dinonylphthalat auf Chromosorb/3 m; Empfindlichkeit 5/2/20/5; Temperatur 144° C; Druck 0,75 atü; Strömung 250 ml/min; Vorschub 2; Menge 0,01; Trägergas H_2; Strom 250 mA

Die Nachweisgrenze für o-Kresol nach der Methode in der hier dargestellten Form liegt bei 0,1—0,05%, sie kann jedoch im Bedarfsfalle durch Verbesserung der apparativen Mittel weiter gesenkt werden.

Zusammenfassung

Es wird eine gaschromatographische Methode zur Analyse von Phenol-Kresol-Xylenol-Gemischen beschrieben, die bei Einsatz einfacher apparativer Mittel ausgezeichnete Trennungen und gute quantitative Ergebnisse liefert. Die erforderlichen experimentellen Einzelheiten, insbesondere die Herstellung eines geeigneten Säulenfüllmaterials, werden mitgeteilt.

Eine spezielle und praktisch wichtige Anwendung findet dieses Verfahren bei der Untersuchung des als Weichmacher viel angewandten Trikresylphosphats auf seinen Gehalt an o-Kresol, das bei höherer Konzentration diesem Produkt toxische Eigenschaften verleiht.

Literatur

[1] Bergmann, G., u. D. Jentzsch: diese Z. **164**, 10 (1958). — [2] Bondy, H. F., E. J. Field, A. N. Worden u. J. P. W. Hughes: Brit. J. ind. Med. **17**, 190 (1960). — [3] Fitzgerald, J. S.: Australian J. appl. Sci. **10**, 169 (1959); vgl. diese Z. **174**, 68 (1960). — [4] Hawkes, J. C.: Vapour Phase Chromatography, Butterworths Sci. Publ., London 1957, S. 266. — [5] Henschler, D.: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **232**, 223 (1957); Zbl. Arbeitsmed. Arbeitsschutz **8**, 265 (1958); Klin. Wschr. **36**, 663 (1958). — Henschler, D., u. H. Bayer: Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **233**, 512 (1958). — Neumann, W., u.

D. Henschler: Naturwissenschaften **44**, 329 (1957). — [6] Irvine, L., u. T. J. Mitchell: J. appl. Chem. 8, 3 (1958). — [7] Janák, J., M. Rusek u. A. Lazarev: Chem. Listy **49**, 700 (1955); vgl. diese Z. **150**, 428 (1956). — Janák, J., u. R. Komers: diese Z. **164**, 69 (1958); Second Symp. on Gaschromatography, Amsterdam Butterworths Sci. Publ. London 1958, S. 343. — [8] Karr jr., C., P. M. Brown, P. A. Estep u. G. L. Humphrey: Analyt. Chemistry **30**, 1413 (1958); Fuel **37**, 227 (1958); vgl. diese Z. **167**, 445 (1959). — [9] Payn, D. S.: Chem. and. Ind. **1960**, 1090. — [10] Sokol, L.: Chem. Listy **52**, 1726 (1958); vgl. diese Z. **169**, 459 (1959). — [11] Stoltenberg, H.: diese Z. **146**, 181 (1955). — [12] Tuey, G. A. P.: siehe [4], S. 192 (Diskussionsbeitrag).

Dr. W. Sassenberg, Dr. K. Wrabetz,
Farbenfabriken Bayer AG., Leverkusen, Organ. analyt. Laboratorium

---

Alagappa Chettiar College of Technology, University of Madras, India

Coulometric Estimation of Ferrocyanides

By
V. Kulandaivelu and A. P. Madhavan Nair

(Received November 5, 1960)

Ions that undergo electrode reaction with 100% current efficiency can be successfully estimated by the controlled potential coulometric technique. For the determination of cations a mercury cathode is used with advantage and ions like copper, lead, cadmium and bismuth have been estimated[1,5–7]. This method was further extended in this laboratory for the determination of chromium and molybdenum separately and in mixtures[2]. Lingane used a silver anode for the estimation of anions like chloride, bromide and iodide[4]. The latter method was extended in this laboratory by Nair and Ibrahim[8] for the estimation of thiocyanate in aqueous and non-aqueous media and for halides in non-aqueous medium, and by Santhanam and Nair[9] for the estimation of ferricyanides. The present work was taken up to explore the possibility of the utilisation of this technique for the estimation of ferrocyanides, alone and in presence of interfering radicals like chlorides.

Experimental

Apparatus. The apparatus used for this investigation is the same as described in a previous paper in this journal by Santhanam and Nair[9] for the estimation of ferricyanides and the same circuitry for the estimation was employed in the present work also.

Procedure. Analytical grade potassium ferrocyanide was recrystallised from water and dried over a saturated solution of sodium bromide dihydrate to constant weight. The product, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ was standardised against 0.1 M standard zinc solution prepared from analytically pure zinc and using diphenylamine as the indicator[3]. The coulometric estimation was carried out in a sodium acetate-acetic acid buffer

of p_H 5, obtained by mixing 50 ml of 0.2 M of acid and 150 ml of the salt. Dissolved oxygen was expelled by bubbling hydrogen for 15 min through the buffer solution. Preliminary electrolysis was carried out to remove any reducible impurities present in the solution. A known volume of ferrocyanide solution was pipetted into the cell containing the buffer, the total volume being about 100 ml, and the electrolysis started at the proper potential. The value of this potential was arrived at after a series of trials and the optimum potential was found to be + 0.32 V vs. saturated calomel electrode. The electrolysis was continued until the current fell below 1 mA. The hydrogen-oxygen mixture collected in the coulometer was measured and the weight of ferrocyanide computed.

The extent to which radicals like chloride interfere with the accuracy of the estimation of ferrocyanide was also studied by adding 0.3—1.2% of chloride by weight of ferrocyanide taken for the analysis.

Results and Discussion

The results given in the Table 1 illustrate the high accuracy of the method proposed. It was found however that the supporting electrolyte is essential from the point of view of the duration of the electrolysis. When there was no supporting electrolyte present the initial current was of the order of 20 mA and the electrolysis took an indefinitely longer

Table 1. *Coulometric Determination of Ferrocyanide in Presence of Sodium Acetate-Acetic Acid Supporting Electrolyte*
Potential of the working electrode + 0.320 V vs. S.C.E.

S.No.	Volume of $H_2 + O_2$ collected ml (S.T.P.)	Weight of ferrocyanide in mg		
		Found by experiment	Actually taken	Error
1.	11.02	34.85	34.65	+ 0.20
2.	12.49	39.54	39.60	— 0.06
3.	14.16	44.78	44.55	+ 0.23
4.	15.66	49.56	49.65	— 0.09
5.	17.34	54.85	54.60	+ 0.25
6.	18.84	59.60	59.40	+ 0.20
7.	20.31	64.24	64.35	— 0.11
8.	22.00	69.58	69.30	+ 0.28

time. With the buffer solution the reaction was perfectly coulometric—i.e. the current decayed exponentially with the time. The experimental time required then was about one hour for 30—40 mg quantities of ferrocyanide and one and a half hours for 40—50 mg quantities and two hours for 60—70 mg quantities of ferrocyanide. This time can be reduced still further by employing electrodes of lesser area than the ones used in this investigation. The accuracy of the method is $\pm$ 0.6% for 30—70 mg quantities of ferrocyanide in 100 ml of the buffer. All results obtained were at a voltage of + 0.32 V vs. saturated calomel electrode. Departure from this optimum value in either direction results in the lessening of the accuracy of the method.

As part of this study the effect of ions that react with silver such as chloride was investigated (Table 2). It was found that even a small percentage of chloride added to the ferrocyanide solution adds to the positive

Table 2. *Estimation of Ferrocyanide in Presence of Chloride*

Weight of ferrocyanide taken mg	Weight of chloride mg	Weight of ferrocyanide by coulometric method mg	Error
69.3	0.22	70.04	+ 0.74
69.3	0.44	70.28	+0.98
69.3	0.66	70.47	+ 1.17
69.3	0.88	70.76	+ 1.46

error. The method therefore cannot be recommended for the estimation of ferrocyanide when ions like chloride are present in the solution.

Summary

The utility of controlled potential coulometry for the accurate estimation of ferrocyanides has been established. The method is accurate and rapid and in both these aspects it compares favourably with other methods of estimation. The details for coulometric method have been worked out and the extent of interference of other radicals like chloride has been investigated.

References

[1] GARDINER, K. W., and L. B. ROGERS: Analyt. Chemistry **25**, 1393 (1953); cf. Z. analyt. Chem. **143**, 437 (1954). — [2] IBRAHIM, S. H., and A. P. M. NAIR: J. Madras Univ. B **26**, 521 (1956). — [3] KOLTHOFF, I. M., and E. B. SANDELL: Text Book of Quantitative Inorganic Analysis, III. Edit., Macmillan Co., New York 1952. p 550. — [4] LINGANE, J. J.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **2**, 593 (1948); cf. Z. analyt. Chem. **131**, 356 (1950). — [5] LINGANE, J. J.: Electroanalytical Chemistry, Intersci. Publ., New York 1953, p. 359. — [6] LINGANE, J. J.: J. Amer. chem. Soc. **67**, 1916 (1945). — [7] MEITES, L.: Analyt. Chemistry **27**, 1116 (1955); cf. Z. analyt. Chem. **150**, 217 (1956). — [8] NAIR, A. P. M., and S. H. IBRAHIM: J. Sci. Ind. Res. **15**, 703 (1956). — [9] SANTHAMAN, K. S. V., and A. P. M. NAIR: Z. analyt. Chem. **169**, 102 (1959).

Prof. A. P. MADHAVAN NAIR, A. C. College of Technology, Madras-25 (India)

Aus dem chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt des Metallwerkes Plansee, Aktiengesellschaft, und dem Institut für medizinische Chemie und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Die photometrische Bestimmung des Titans neben Niob und Tantal als Peroxytitanyl-1,2-diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraacetat*

Von

E. Lassner, R. Püschel und R. Scharf

Mit 3 Textabbildungen

(Eingegangen am 9. November 1960)

In einer früheren Arbeit haben E. Lassner u. R. Scharf[8] über die Existenz eines Komplexes von Peroxytitanylion mit 1,2-Diaminocyclohexan-N,N,N′,N′-tetraacetat — im folgenden kurz DCTA genannt — berichtet. Dieser Komplex ist zwischen p_H 2 und 7 hinreichend stabil, um eine chelatometrische Titration des Titans in Gegenwart von Niob und Tantal zu gestatten, welch letztere Metalle dabei nicht miterfaßt werden.

Es war Gegenstand vorliegender Arbeit, zu untersuchen, inwieweit die Gelbfärbung des Peroxytitanyl-DCTA-Chelats eine photometrische Titanbestimmung ermöglicht, insbesondere in Gegenwart von Niob und Tantal.

Die wohl älteste und verbreitetste colorimetrische Titanbestimmung, beruhend auf der bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxyd in schwefelsaurer Lösung entstehenden gelben Färbung wird auch heute noch sehr häufig in einer ihrer zahlreichen Modifikationen in der praktischen Analyse verwendet[13]. Die Umstände, die zur Ausbildung der Gelbfärbung führen, sind dermaßen, daß sich daraus in speziellen Fällen Mängel ergeben können:

a) Auf Grund eines zwischen Peroxytitanat- und Peroxytitanylion bestehenden Gleichgewichtes ist die Farbintensität in hohem Maße von der Säurekonzentration abhängig[6,7]:

$$[Ti(O_2)_4 \cdot aq]^{4-} + 6\,H^+ \rightleftarrows [TiO_2 \cdot aq]^{2+} + 3\,H_2O_2\,.$$

b) Die Farbintensität wird überdies vom Säureanion beeinflußt, besonders wenn es bezüglich des Titans komplexierende Wirkung zeigt, wie z. B. Sulfat[13].

c) Größere Mengen an Alkalisalzen beeinträchtigen ebenfalls die Ausbildung der Färbung[13].

d) Niob kann stören, da es unter den Reaktionsbedingungen ebenfalls eine schwache, gelbe Färbung entwickelt.

---

* Herrn Prof. Dr. Ing. Georg Gorbach zum 60. Geburtstag gewidmet.

In letzter Zeit wurden einige Verfahren beschrieben, bei denen versucht wurde, obiges Gleichgewicht durch Chelatbildung mit Äthylendiamintetraacetat nach rechts zu verschieben[10,15,16]. Die auftretende Gelbfärbung ist zwar etwas schwächer als in Abwesenheit von ÄDTA, doch hinreichend, um noch geringe Titanmengen bestimmen zu können. Eigene Versuche haben aber ergeben, daß hierbei gleichzeitig mitanwesendes Niob in viel stärkerem Maße stört, als ohne Zusatz von ÄDTA, da es ein dem Titan analoges Verhalten zeigt. In Fortführung unserer Untersuchungen über die volumetrische Titanbestimmung[8] haben wir in DCTA eine Verbindung gefunden, die unter gegebenen Bedingungen wohl mit Peroxytitanylion ein gelbes Chelat bildet, nicht aber mit Peroxyniobylion.

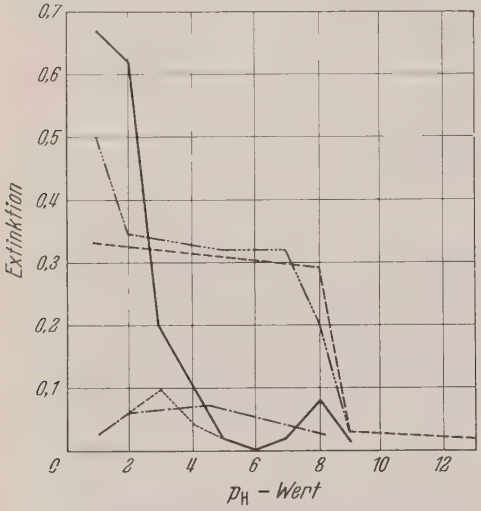


Abb. 1. Extinktion der DCTA- und ÄDTA-Chelate von Peroxytitanyl und Peroxyniobyl in Abhängigkeit vom p_H-Wert. Zeiss-Elko II-Photometer Filter Hg 436, Küvette 1 cm, gemessen gegen Wasser. —— 2 ml 0,05 m Ti-Lösung + 1 ml 30% H_2O_2-Lösung/250 ml; - - - - 2 ml 0,05 m Ti-Lösung + 1 ml 30% H_2O_2-Lösung + 1 ml 5% ÄDTA-Lösung/250 ml; ------ 2 ml 0,05 m Nb-Lösung + 1 ml 30% H_2O_2-Lösung + 1 ml 5% ÄDTA-Lösung/250ml; ····· 2 ml 0,05 m Ti-Lösung + 1 ml 30% H_2O_2Lösung + 1 ml 5% DCTA-Lösung/250 ml; ····· 2 ml 0,05 m Nb-Lösung + 1 ml 30% H_2O_2-Lösung + 1 ml 5% DCTA-Lösung/250 ml

DCTA wurde in der analytischen Chemie erstmals von G. Schwarzenbach u. H. Ackermann[14] zur chelatometrischen Titration des Calciums und Magnesiums verwendet. Später haben R. Přibil u. Mitarb.[12] die chelometrischen Titrationen weiter ausgearbeitet und für die Substanz die synonymen Bezeichnungen „Komplexon IV" und „Chenta" vorgeschlagen*. Neuerdings wurde DCTA zur photometrischen Bestimmung von Kobalt[2,5], Eisen[4,9], Kupfer[3,11] und Chrom[17] verwendet. Eine Zusammenfassung über die bisherige analytische Anwendung von DCTA findet sich im kürzlich erschienenen Buch von F. Bermejo-Martinez u. A. Prieto[1].

Abb. 1 veranschaulicht das Verhalten von Peroxytitanyl- und Peroxyniobylion gegenüber DCTA und ÄDTA in Abhängigkeit vom p_H-Wert des Mediums. Man erkennt daraus, daß die Chelate von Peroxytitanyl mit DCTA und ÄDTA einen sehr ähnlichen Beständigkeitsbereich aufweisen, während das DCTA-Peroxyniobylchelat nur in einem engeren

* In der Literatur findet man häufig die Abkürzung DCTA; darunter hat man sowohl die freie Säure, als auch ihr Anion zu verstehen.

p_H-Bereich stabil ist, als das entsprechende ÄDTA-Chelat. Dieses Verhalten rechtfertigte die Erwartung, daß Niob bei p_H-Werten zwischen 5 und 7 die photometrische Titanbestimmung mit Wasserstoffperoxyd und DCTA nicht stören würde.

Die Zusammensetzung des Peroxytitanyl-DCTA-Chelats bei p_H 5 wurde nach der Jobschen Methode bestimmt. Die in Abb. 2 wiedergegebenen Meßergebnisse bestätigen das bei den Titrationen[8] gefundene Verhältnis von Ti : DCTA = 1 : 1. Der erhöhte rechte Kurvenast erklärt sich aus der Extinktion des bei p_H 5 merklich absorbierenden Peroxytitanyl-Ions.

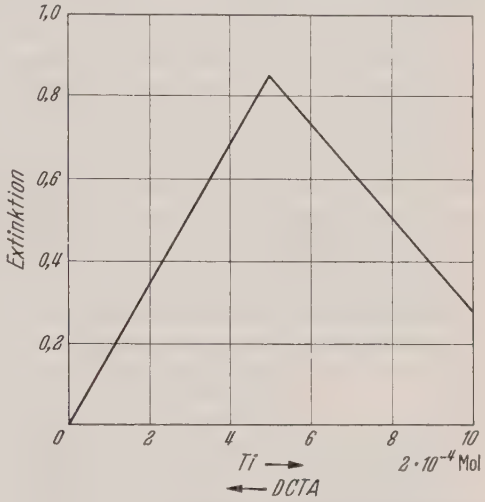


Abb. 2. *Job-Diagramm*, Zeiss-Elko-II-Photometer, FilterS 42 E, Küvette 2,00 cm, p_H 5, 250 ml Lösung

Abb. 3 zeigt die Spektralkurven von Titan-, Niob- und Tantallösungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd und DCTA. Titan zeigt bei 370 nm ein deutliches Maximum, während Niob und Tantal

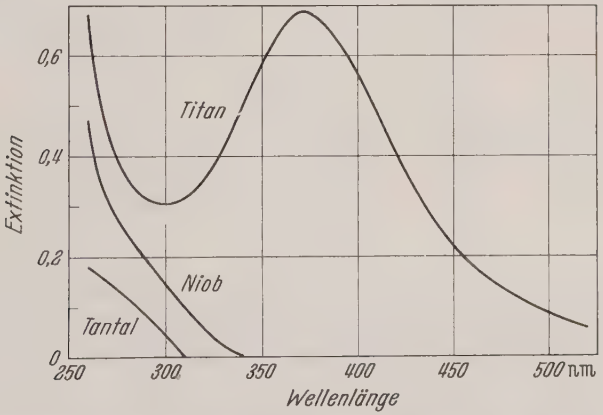


Abb. 3. *Spektralkurven* p_H 5,0. Beckman DU, 1 cm-Quarzküvetten, Vergleichslösung: Reagentien, Titan 40 μg/ml, (0,84 Mol/ml) (10 mg/250 ml); Niob 92,2 μg/ml = 1 μ Mol/ml (5 ml = 0,25 m Mol/250 ml); Tantal 180,9 μg/ml = 1 μ Mol/ml (5 ml = 0,25 mMol/250 ml)

erst bei kürzeren Wellenlängen zu absorbieren beginnen. Der molare Extinktionskoeffizient des Peroxytitanyl-DCTA-Chelats bei 370 nm und p_H 5 errechnet sich zu 826 Mol · cm · l^{-1}, und bei 420 nm zu 490 Mol · cm · l^{-1}.

Auf Grund der Ergebnisse dieser Voruntersuchungen wurde nach der unten angegebenen Arbeitsvorschrift eine Eichkurve erstellt und anhand dieser die Brauchbarkeit der Methode geprüft. Die Eichkurve ist innerhalb eines Konzentrationsbereiches von 2—40 mg Ti/l eine Gerade und entspricht mithin dem Lambert-Beerschen Gesetz.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Bestimmung in Gegenwart von Niob und Tantal gelegt. Es ist hierbei zu erwähnen, daß man besonders bei Anwesenheit größerer Tantalmengen dieses nicht mit Wasserstoffperoxyd allein in Lösung halten kann, es ist vielmehr Zusatz von Weinsäure erforderlich. Weinsäure beeinflußt nicht die Meßergebnisse, sondern verzögert nur die Farbentwicklung. Ohne Weinsäurezusatz tritt die Gelbfärbung sofort auf. Leichtes Erwärmen der weinsäurehaltigen Proben beschleunigt die Farbentwicklung. Die maximale Farbintensität ist nur etwa 1 Std konstant, danach fällt die Extinktion allmählich ab.

Tabelle. *Versuchsergebnisse*

mg Titan			
gegeben	gefunden	Differenz	neben mg
1,10	1,10	0	24 Nb
2,00	2,00	0	2,4 Nb, 4,5 Ta
2,00	1,95	— 0,05	4,8 Nb, 9,0 Ta
2,00	2,00	0	12 Nb, 18 Ta
2,00	2,05	+ 0,05	12 Nb, 22,5 Ta
3,00	3,00	0	12 Nb
3,00	2,92	— 0,08	12 Nb, 22,5 Ta
3,00	3,00	0	4,8 Nb, 4,5 Ta
4,00	3,85	— 0,15	2,4 Nb, 22,5 Ta
4,00	3,90	— 0,10	12 Nb, 4,5 Ta
4,00	3,95	— 0,05	4,8 Nb, 9,0 Ta
5,00	4,95	— 0,05	12 Nb
5,00	5,00	0	4,8 Nb, 9 Ta
5,00	5,00	0	2,4 Nb, 4,5 Ta
5,00	5,90	— 0,10	2,5 Nb, 9,0 Ta
12,3*	12,4	+ 0,10	15 Nb_2O_5, 5 Ta_2O_5
30,0*	29,6	— 0,4	1 Nb_2O_5, 1 Ta_2O_5
60,0*	60,0	0	20 Nb_2O_5, 20 Ta_2O_5

* Bei diesen Versuchen wurden die Metalloxyde direkt eingewogen. Zur Analyse gelangte ein aliquoter Teil der nach Pyrosulfataufschluß erhaltenen Lösung.

Die Ergebnisse der durchgeführten Beleganalysen sind in der Tabelle zusammengefaßt. Anwesenheit von Niob und/oder Tantal führt zu keiner Vergrößerung des Fehlers. Bei der Bestimmung von 2—60 mg Titan (Konzentration der Meßlösung 8—240 μg Ti/ml) betrugen die Fehler 0 bis $\pm$ 0,40 mg und im Mittel $\pm 1{,}2\%$ relativ. Es zeigte sich, daß auch sehr große Mengen an Alkalisalzen und an Sulfat ohne Einfluß auf die Meßergebnisse sind.

Ausführung der Bestimmung

Lösungen und Reagentien. *Titan-Standardlösung.* 5,015 g K_2TiF_6 p. a. werden in einer Pt-Schale dreimal mit Schwefelsäure bis zum Auftreten von SO_3-Nebeln abgeraucht. Der Rückstand wird in einen 1-Liter-Meßkolben übergeführt und unter Zusatz von Schwefelsäure mit dest. Wasser zur Marke aufgefüllt.

5%ige Lösung von DCTA. 5 g der freien Säure werden unter Zusatz der äquivalenten Menge Natriumhydroxyd gelöst und auf 100 ml verdünnt.

Lösungen von Niob und Tantal werden aus den Pentoxyden nach Aufschluß mit Kaliumpyrosulfat durch Lösen in konz. Schwefelsäure hergestellt.

Weitere Reagentien. 30%ige Wasserstoffperoxydlösung, 40%ige Weinsäurelösung, 40%ige Natriumacetatlösung, konz. Ammoniak.

Geräte. Die p_H-Messungen erfolgten mit einem Titrator TTTl (Radiometer Kopenhagen). Zur Aufnahme der Spektralkurve wurde ein Beckman-DU-Spektralphotometer verwendet. Photometrische Messungen wurden mit dem Filterphotometer ELKO II von Zeiss durchgeführt.

Arbeitsvorschrift. Die stark schwefelsaure, 1—60 mg Titan enthaltende Lösung versetzt man mit 2 ml 30%igem Wasserstoffperoxyd, 10 ml Weinsäurelösung, 5 ml DCTA-Lösung und 10 ml Natriumacetatlösung. Durch Zugabe von Ammoniak bringt man auf p_H 5 ± 0,1 (p_H-Meter) und erwärmt anschließend 20 min auf 60 bis 80° C. Nach dem Abkühlen der Lösung auf Zimmertemperatur überführt man sie in einen 250 ml-Meßkolben und füllt mit dest. Wasser zur Marke auf. Die Extinktion mißt man gegen eine Vergleichslösung, die sämtliche Reagentien in der entsprechenden Konzentration enthält, unter Verwendung einer 2 cm-Küvette und eines Filters S 42. Im sichtbaren Bereich und bis zu 370 nm kann man auch gegen Wasser messen.

Bei Proben, die **kein** Niob oder Tantal enthalten, können der Weinsäurezusatz und das Erwärmen der Lösung unterbleiben.

Liegt die zu untersuchende Probe als Oxydgemisch vor, so schließt man mit Kaliumpyrosulfat auf, löst den Schmelzkuchen in konz. Schwefelsäure unter Zugabe von Weinsäure und bringt diese Lösung auf das entsprechende Volumnen. Entsprechend dem erwarteten Titangehalt wird ein aliquoter Teil der erhaltenen Lösung wie oben angegeben behandelt.

Zusammenfassung

Titan läßt sich in Gegenwart von Niob und Tantal als Peroxytitanyl-DCTA-Chelat photometrisch bestimmen. Die Methode ist gegenüber großen Neutralsalzmengen, sowie gegenüber hohen Sulfatgehalten der Probelösung weitgehend unempfindlich.

Literatur

[1] Bermejo-Martínez, F., u. A. Prieto (Bouza): Aplicacionas Analiticas del AEDT y Analogos, Santiago de Compostela, España, Univ. Press, 1960. — [2] Bermejo-Martínez, F., u. R. Rey-Mendoza: An. Soc. españ. Física Quím., Ser. B **55**, 293 (1959); vgl. diese Z. **173**, 254 (1960). — [3] Bermejo-Martínez, F., u. R. Rey-Mendoza: An. Soc. españ. Fisíca Quím., Ser. B **55**, 299 (1959); vgl. diese Z. **173**, 230 (1960). — [4] Bermejo-Martínez, F., u. R. Rey-Mendoza: Chemist-Analyst **47**, 94 (1958); vgl. diese Z. **169**, 441 (1959). — [5] Bermejo-Martínez, F., u. R. Rey-Mendoza: Inform. Quím. analít. **12**, 160, 169 (1958); vgl. diese Z. **169**, 376 (1959). — [6] Jahr, K. F.: Fiat Review 1939—1946, Anorg. Chemie, Teil III, Dietrich 1948, S. 170. — [7] Jahr, K. F., Forsch. u. Fortschr. **24** (1. Sonderheft), 9 (1948). — [8] Lassner, E., u. R. Scharf: Talanta (im Druck). — [9] Mori, K.: Arch. Biochem. Biophysics **83**, 552 (1959). — [10] Musha, S., u. K. Ogawa: J. chem. Soc. Japan, pure Chem. Sect. **78**, 1686 (1957). — [11] Nielsch, W.: Mikrochim. Acta (Wien)

1959, 419; vgl. diese Z. **173**, 230 (1960). — [12] PŘIBIL, R., Z. ROUBAL u. E. SVÁTEK: Collect. czechoslov. chem. Commun. **18**, 43 (1953); vgl. diese Z. **140**, 362 (1953). — [13] SANDELL, E. B.: Colorimetric Determination of Traces of Metals, Intersci. Publ., New York 1959, S. 870. — [14] SCHWARZENBACH, G., u. H. ACKERMANN: Helv. chim. Acta **32**, 1682 (1949). — [15] SWEETSER, P. W.: Dissert. Abstr. **14**, 232 (1954). — [16] SWEETSER, P. B., u. C. E. BRICKER: Analyt. Chemistry **26**, 195 (1954); vgl. diese Z. **143**, 202 (1954). — [17] VERMA, M. R., V. M. BHUCHAR, K. G. AGRAWAL u. R. K. SHARMA: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 766; vgl. diese Z. **176**, 372 (1960).

Dipl.-Ing. Dr. techn. ERIK LASSNER, Metallwerk Plansee A.G., Reutte, Tirol (Österreich)

Aus dem Institut für chemische Technologie der Universität Łódź (Polen)

Mercurimetrische Titration von Thiosulfat und Sulfid in Gegenwart von Dithionit

Von

MIECZYSŁAW WROŃSKI

(Eingegangen am 12. November 1960)

Natriumdithionit $Na_2S_2O_4$, auch unter dem Namen Hydrosulfit bekannt, wird als Reduktionsmittel in der Küpenfärberei viel benutzt. Das technische Dithionit enthält immer als Verunreinigung Sulfit und Thiosulfat. In stark alkalischen Lösungen können infolge Zersetzung auch Sulfide gebildet werden, die aber im festen Produkt nicht vorkommen.

Um Sulfit, Thiosulfat und Dithionit nebeneinander zu bestimmen, hat WOLLAK[1] eine jodometrische Methode vorgeschlagen, die auf drei Bestimmungen beruht, und zwar: Gesamtjodverbrauch ohne und in Gegenwart von Formalin und Jodverbrauch der austitrierten, mit Natriumsulfit und nachher mit Formalin versetzten Probe. Aus der letzten Bestimmung wird der Gehalt an Thiosulfaten berechnet. Spätere Untersuchungen von ZOCHER u. SAECHTLING[3] zeigten jedoch, daß die Bestimmung von Thiosulfat auf diesem Wege zu unsicheren Werten führt.

Eigene Untersuchungen beweisen die Möglichkeit, Sulfid und Thiosulfat in Gegenwart von Dithionit, trotz seiner stark reduzierenden Eigenschaften, mit o-Hydroxymercuribenzoesäure[2] (weiter als HMB bezeichnet) direkt zu titrieren. Es stellte sich heraus, daß in verdünnter Natronlauge unter 20° C die Reduktion von HMB mit Dithionit so langsam vor sich geht, daß die Titration ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden kann. In schwach sauren oder neutralen Lösungen kann die Reduktion durch Zugabe von Formalin gehemmt werden.

Experimenteller Teil

Eine etwa 0,05 n HMB-Lösung wird bereitet, indem man 16 g reines o-Hydroxymercuribenzoesäureanhydrid in 100 ml 1 n Natronlauge löst und die Lösung auf 1 l auffüllt. Die Einstellung der Maßlösung erfolgt gegen eine Lösung von bekanntem Thiosulfatgehalt nach dem unten beschriebenen Verfahren. Die Zugabe von Formalin ist unnötig.

Ausführung der Titration und Ergebnisse

Sulfid. Man versetzt die Probe, die nicht mehr als 1 g $Na_2S_2O_4$ enthält, mit 5 m 1 n Natronlauge, verdünnt auf 100 ml, gibt 0,5 ml 0,1%ige Lösung von Dithizon in Alkohol hinzu und titriert unverzüglich mit 0,5 n HMB-Lösung bis zum scharfen Umschlag von Gelb nach Rot. Die mittlere Abweichung vom Sollwert beträgt etwa 0,2%.

Anmerkung. Bei der Titration von Sulfiden in Gegenwart von Dithionit ist Thiofluorescein als Indicator nicht geeignet, weil es sofort entfärbt wird. Es ist bemerkenswert, daß die entfärbte Lösung nach Zugabe von Formalin oder infolge Einwirkung des Luftsauerstoffs wieder blau wird.

Thiosulfat. Man löst etwa 0,2 g von sulfidfreiem Dithionit in 10 ml 5%igem Formalin unter Zugabe von 0,5 ml 1 n Natronlauge, verdünnt auf ungefähr 60 ml, gibt 2 ml 10%ige NaH_2PO_4-Lösung hinzu und titriert mit 0,05 n HMB-Lösung in Gegenwart von 1 ml 0,5%iger Lösung von Diphenylcarbazon als Indicator bis zum Farbumschlag nach Violett. Die Lösung soll dabei nicht alkalisch, also nicht rot gefärbt werden. Ist dies aber doch der Fall, gibt man noch etwas NaH_2PO_4 hinzu.

Nach dieser Methode wurden in sulfidfreiem Natriumdithionit aus Einwaagen von 0,5574, 0,2033, 0,1714, 0,4497 g die folgenden Gehalte an Natriumthiosulfat gefunden: 3,39, 3,36, 3,32, 3,37 im Mittel 3,36%

Tabelle. *Bestimmung von Thiosulfat in Dithionit*

g $Na_2S_2O_4$	mg $Na_2S_2O_3$		Abweichung %
	gegeben	gefunden	
0,1877	37,8	37,3	— 1,3
0,2287	86,4	86,7	+ 0,35
0,1922	116,7	117,3	+ 0,51
0,3079	41,8	42,2	+ 0,95
0,3080	73,3	72,8	— 0,68

$Na_2S_2O_3$. In den Versuchen der Tabelle wurden bekannte Mengen $Na_2S_2O_3$ den Einwaagen von $Na_2S_2O_4$ zugesetzt. Man erkennt, daß die zugefügten Mengen mit guter Genauigkeit wiedergefunden wurden.

Zusammenfassung

Es wird die Titration von Sulfid und Thiosulfat mit o-Hydroxymercuribenzoesäure in Gegenwart von Dithionit vorgeschlagen. Als Indicatoren dienen Dithizon für die Sulfidtitration in verdünnter Natronlauge und Diphenylcarbazon für die Thiosulfattitration in neutraler Lösung nach Zugabe von Formalin. Die mittleren Abweichungen betragen bei der Bestimmung von Sulfid 0,2%, bei der Bestimmung von Thiosulfat —0,8%.

Literatur

[1] Wollak, R.: diese Z. **80**, 1 (1930). — [2] Wroński, M.: Wissenschaftl. Hefte Univ. Łódź II, **4**, 181 (1958). — [3] Zocher, H., u. H. Saechting: diese Z. **117**, 392 (1939).

Doz. Dr. M. Wroński, Łódź, Nowotkistr. 18 (Polen)

Aus dem Chemischen Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

Beiträge zur Fluorimetrie

VI. Die Beeinflussung der Fluorescenz von Chininsulfat in wäßrigen Lösungen durch Chlorionen in ihrer Abhängigkeit von der Säurekonzentration*

Von
J. Eisenbrand und M. Raisch**

(Eingegangen am 15. November 1960)

In Beitrag V* wurde gezeigt, daß Chininsulfat sich als Fluorescenzstandard eignet, wenn bestimmte Schwefelsäure- oder Perchlorsäurekonzentrationen eingehalten werden. Der sonst gegen äußere Einflüsse unempfindliche Standard ist jedoch beeinflußbar durch Halogenionen und verwandte leicht polarisierbare Ionen, sowie durch organische Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen. Man faßt die Wirkungen dieser Stoffe unter der Bezeichnung „Fluorescenzlöschung" zusammen. Ihre Kenntnis erscheint wesentlich, um sie gegebenenfalls bei Verwendung des Chininsulfates als innerem Standardausschalten zu können. Über die Löschung der Fluorescenz von Chininsulfat in wäßriger saurer Lösung durch Chloride liegen Messungen von West, Müller u. Jette[3] vor, welche als wesentliches Ergebnis zeigen, daß die Löschungen praktisch unabhängig vom Kation der verwendeten Salze sind, so daß sich z. B. bei Zusatz von LiCl, KCl, NaCl, RbCl, $LaCl_3$ die gleiche Löschkurve in Abhängigkeit von der Konzentration des Löschers ergibt, wenn man die Konzentration in Molaritäten an Chlorionen ausdrückt.

Der Säureeinfluß auf die Löschung ist bisher nicht untersucht worden, doch weisen zwei Daten von Weber[2] darauf hin, daß ein solcher Einfluß vorhanden ist. Weber hat nämlich die Halbwertkonstante (HWK) der Löschung durch Kaliumchlorid unter Mitverwendung der Zahlen der oben genannten Autoren berechnet. Er fand für den Zusatz von verdünnter Schwefelsäure $HWK_1 = 0{,}0085$ und für den Zusatz von 1 n Schwefelsäure $HWK_2 = 0{,}0120$. Wir hielten die Frage des Säureeinflusses für interessant genug, um eine eingehende Untersuchung in einem größeren Konzentrationsbereich der zugesetzten Säure durchzuführen. Über die Ergebnisse dieser Untersuchung wird nachstehend berichtet.

---

* V. Mitt.: Eisenbrand, J.: diese Z. **179**, 170 (1961).

** Auszug aus der Dissertation von Max Raisch, Karlsruhe 1961.

Versuchsanordnung. Die verwendete Apparatur war das Spektralphotometer Spepho PMQ II von Zeiss mit Fluorescenzmeßansatz*. Es wurden Lösungen von Chininsulfat (Merck p. a.) unter Zusatz von Schwefelsäure oder Perchlorsäure verschiedener Konzentration hergestellt. Hierauf wurden, wie früher beschrieben, die Fluorescenzintensitäten (F) mit und ohne Zusatz des Löschers gemessen. Die Fluorescenzintensität ohne Löscherzusatz wurde jeweils auf den Galvanometerausschlag 100 eingestellt, ein Blindwert von 1—2 Skalenteilen wurde dabei berücksichtigt. Eine Löschung äußert sich dann in einem kleineren Skalenwert F als 100. Dieser Rückgang der Fluorescenzintensität wird durch den Löschkoeffizienten $\alpha = F/100$ (allgemein $\alpha = F/F_0$) dargestellt[1].

Tabelle 1. *Löschung der Fluorescenz von Chininsulfat ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) durch KCl bei verschiedenen Schwefeläurekonzentrationen* ($\lambda = 366$ nm*)

KCl-Konzentration in Millimolen/Liter	Löschkoeffizienten in schwefelsaurer Lösung Schwefelsäurekonzentration in Äquivalenten/Liter			
	0,001	0,01	1,0	10
1,00	0,750	0,835	0,875	0,98
2,00	0,615	0,680	0,815	0,96
3,00	0,510	0,595	0,750	0,94
4,00	0,440	0,535	0,695	0,910
5,00	0,390	0,485	0,665	0,890
6,00	0,350	0,425	0,620	0,870
7,00	0,320	0,385	0,585	0,850
8,00	0,290	0,350	0,550	0,830
9,00	0,270	0,320	0,520	0,815
10,0	0,255	0,295	0,490	0,795
15,0	—	0,225	—	—
20,0	0,145	0,175	0,340	0,675
30,0	0,105	0,125	0,260	0,575
40,0	0,080	0,095	0,210	0,505
50,0	0,070	0,085	0,175	0,465
60,0	0,060	0,070	0,145	0,410
70,0	0,055	0,060	0,130	0,375
80,0	0,050	0,055	0,110	0,350
90,0	0,045	0,045	0,105	0,315
100	0,040	0,045	0,095	0,275
150	—	—	—	0,195
200	—	—	—	0,145
300	—	—	—	0,105
400	—	—	—	0,075
500	—	—	—	0,065

* Mit λ ist in dieser und der folgenden Tabelle die die Fluorescenz erregende Quecksilberlinie bezeichnet.

Tab. 1 und 2 enthalten eine Zusammenstellung der Löschkoeffizienten in Abhängigkeit von der Konzentration der Schwefelsäure und der Perchlorsäure für den Löscher Kaliumchlorid.

* Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung eines Spektralphotometers PMQ II der Firma Zeiss.

Man ersieht aus Tab. 1, daß Erhöhung der Schwefelsäurekonzentration bis auf 10 n die durch Chlorionen verursachten Fluorescenzlöschungen bei Zusatz von Kaliumchlorid stark beeinflußt. Bei geringen Löscherkonzentrationen wird die Löschwirkung fast ganz aufgehoben, bei

Tabelle 2. *Löschung der Fluorescenz von Chininsulfat ($1 \cdot 10^{-6}$ mol/l) durch NaCl bei verschiedenen Perchlorsäurekonzentrationen*
($\lambda = 366$ nm)

NaCl-Konzentration in Millimolen/Liter	Löschkoeffizienten in perchlorsaurer Lösung Perchlorsäurekonzentration in Molen/Liter			
	0,001	0,01	1,0	5,0
1,00	0,765	0,835	0,940	—
2,00	0,640	0,680	0,870	—
3,00	—	—	0,835	—
4,00	0,475	0,520	0,790	—
6,00	0,365	0,415	0,740	0,840
8,00	0,310	0,350	0,680	0,820
9,00	—	—	0,650	—
10,0	0,270	0,300	0,620	—
20,0	0,160	0,180	0,435	0,650
30,0	—	—	0,350	—
40,0	0,095	0,110	0,280	0,500
50,0	—	—	0,240	—
60,0	0,065	0,080	0,210	0,410
80,0	0,050	0,065	0,165	0,340
90,0	—	0,055	—	—
100	0,045	0,050	0,135	0,295
500	0,010	0,015	0,030	—

größeren stark herabgesetzt. Das gleiche gilt, wie Tab. 2 zeigt, für den Zusatz steigender Mengen von Perchlorsäure. Die Wirkung dieser beiden Säuren ist sehr groß, ihr Einfluß nimmt nicht linear mit ihrer Konzentration sondern exponentiell zu.

Da es sich bei der Löschung der Fluorescenz des Chininsulfats durch Kaliumchlorid letztlich offenbar um einen Einfluß der Chlorionen handelt, also um die Löschung einer Kationenfluorescenz durch entgegengesetzt geladene Anionen, so läßt sich der Rückgang der Löschung bei Erhöhung der Säurekonzentration offenbar durch Bildung von undissoziiertem oder assoziiertem (Ionenassoziation) Chlorwasserstoff in überschüssiger Schwefelsäure und Perchlorsäure verstehen. Der undissoziierte oder assoziierte Chlorwasserstoff löscht im Gegensatz zum Chlorion die Fluorescenz des Chininions nicht.

Dieser Vorgang ist vergleichbar der Wirkung des Quecksilbers auf Chloridionen, die nach West, Müller u. Jette[3] ebenfalls in einer Aufhebung der Fluorescenzlöschung zugesetzter Chloride durch Komplexbildung besteht.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die Fluorescenzlöschung von Chininsulfat in saurer Lösung durch Kaliumchlorid mit Hilfe genügend großer Zusätze von Schwefelsäure und Perchlorsäure praktisch vollständig aufgehoben werden kann. Dies wird auf Bildung von nicht dissoziiertem oder assoziiertem Chlorwasserstoff in den konzentrierten Säurelösungen zurückgeführt.

Literatur

[1] Eisenbrand, J.: Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **55**, 374 (1951). — [2] Weber, K.: Inhibitorwirkungen, S. 17. Verlag Encke, Stuttgart 1938. — [3] West, W., R. H. Müller u. E. Jette: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **121**, 294 (1928). — Jette, E., u. W. West: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **121**, 299 (1928). — Müller, R. H.: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **121**, 313 (1928); vgl. Chem. Zbl. **1929**, I, 724.

Prof. Dr. J. Eisenbrand, Chemisches Untersuchungsamt für das Saarland, Saarbrücken

---

Aus der Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem

Die Kieselgelschicht-Chromatographie von Phenolen und Phenolcarbonsäuren

I. Mitteilung

Von

G. Pastuska

(Eingegangen am 15. November 1960)

Unter den qualitativen Nachweismethoden für organische Verbindungen nimmt die Chromatographie einen festen Platz ein. Vor allem bei der Untersuchung von Naturstoffen ist sie unentbehrlich geworden. Die präparativ oft schwierige Säulenchromatographie wurde durch die chromatographische Trennung auf Papierstreifen ergänzt.

In den letzten Jahren hat nun ein analytisches Verfahren an Bedeutung gewonnen, das die Vorzüge der Säulenchromatographie mit denen der Papierchromatographie vereint. In die Literatur fand es unter dem Namen Dünnschichtchromatographie Eingang. An Stelle dieser Bezeichnung soll hier nach Petrowitz[4] der richtigere Name „Kieselgelschicht-Chromatographie" benutzt werden.

Die ersten Trennversuche auf Glasplatten, die mit einem Adsorptionsmittel bestrichen wurden (sogenannte Chromatostrips), wurden von Kirchner, Miller u. Keller[1,2] an Terpenen durchgeführt. Durch die Arbeiten von Stahl[5,6] wurde das Verfahren methodisch verbessert. Vor allem wurde die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse durch die Entwicklung eines Standard-Adsorptionsmittels gewährleistet. Dieses Präparat wird von der Fa. E. Merck unter der Bezeichnung „Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie nach Stahl" in den Handel gebracht. Der Buchstabe G deutet eine Beimischung von gebranntem Gips zur Erhöhung der Haftfestigkeit an.

Gegenüber der Papierchromatographie besitzt die Trennung auf Kieselgelschichten einige deutliche Vorzüge. So ist die Trennschärfe oft sehr viel größer, wie an der Untersuchung von Teerölen[4] gezeigt wurde. Weiterhin ist die Laufzeit der Chromatogramme wesentlich verkürzt. Für eine Steighöhe von 10 cm beträgt bei unseren Versuchen die Laufzeit 40 min. Papyrogramme benötigen für diese Strecke mehrere Stunden. Durch die große Trennschärfe genügt eine Steighöhe von 10 cm für die meisten Untersuchungen. Beide Effekte erlauben in großem Umfang Reihenuntersuchungen mit relativ geringem Aufwand. Ferner ist es möglich, Chromatogramme durch aggressive Reagentien zu entwickeln, die jedes Chromatographiepapier zerstören, z. B. konzentrierte Säuren, Antimon(V)-chlorid und andere. Besonders günstig ist die Möglichkeit, getrennte Substanzen aus der Schicht herauszuschaben und nach der Extraktion photometrisch zu bestimmen. Auf Grund der Fleckengröße können auch quantitative Aussagen gemacht werden.

Die praktische Durchführung der Trennungen ist einfach, es wird aufsteigend oder auch nach der Rutterschen-Ringmethode gearbeitet.

Versuchsausführung. Als Träger für das Adsorptionsmittel dienten Glasplatten von 8×20 cm Größe. Auf jede Platte wurden 4 g Kieselgel G in 6 ml Wasser als dünnflüssiger Brei, möglichst gleichmäßig und frei von Luftblasen, manuell aufgetragen. Die Platten wurden kurze Zeit an der Luft und dann 30 min bei 105° C getrocknet. Die Schichtdicke betrug etwa 0,50 mm.

Die Startpunkte der Substanzen wurden mit einer Nadel in die Schicht eingeritzt. Zur Chromatographie wurden die Platten senkrecht in das Elutionsmittel eingestellt, es wurde aufsteigend gearbeitet.

Als mobile Phase eigneten sich besonders Benzol-Dioxan-Eisessig (90:25:4) und auch Benzol-Methanol-Eisessig (45:8:4). Die aufgetragene Substanzmenge betrug etwa 10 μg. Wenn die gewünschte Steighöhe erreicht war, wurden die Chromatogramme im Warmluftstrom (Föhn) getrocknet und dann entwickelt. Zur Entwicklung diente besonders diazotiertes Benzidin. Diazotierte Sulfanilsäure und stabile Diazioniumverbindungen, wie sie von Neu[3] benutzt wurden, erwiesen sich ebenfalls als brauchbar z. B. Echtrotsalz B (diazotiertes 5-Nitro-2-aminoanisol) oder Echtblausalz BB (diazotiertes 1-Amino-4-benzoylamido-2,5-diäthyloxybenzol) oder Echtblausalz B (tetraazotiertes Di-o-anisidin).

Die untere Nachweisgrenze der Substanzen liegt sehr tief, es konnten durch die Anfärbung mit Benzidin noch 4 μg Gallussäure und Vanillin eindeutig erfaßt werden.

Zur Identifizierung unbekannter Stoffe ist die Verwendung von Vergleichssubstanzen auch für dieses Verfahren empfehlenswert, zumal die R_f-Werte der Einzelsubstanzen in Gemischen etwas tiefer liegen können, eine Erscheinung, die auch bei der Papierchromatographie zu finden ist.

Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die R_f-Werte und über die Nachweismethoden. Die Fehlergrenze beträgt $\pm$ 0,02.

Zusammenfassung

Es wird ein einfaches Verfahren zur Chromatographie von Phenolen und Phenolcarbonsäuren auf Kieselgelschichten beschrieben. Die Vorzüge dieser Methode liegen in der hohen Trennschärfe und im geringen Zeitaufwand.

Fräulein Helga Trinks danke ich herzlich für die sorgfältige Durchführung der Versuche.

Tabelle

	R_f-Werte		Nachweismethoden* **				
	Benzol-Dioxan-Eisessig	Benzol-Methanol-Eisessig	1	2	3	4	5
Phenol	0,76	0,60	gelb	rotbraun	gelb	orange	graugelb
Brenzcatechin	0,58	0,54	graugrün	violett	violett	oliv	grau
Resorcin	0,56	0,52	rotbraun	braun	orange	grau	rostrot
Hydrochinon	0,54	0,46	gelb	grauviolett	grau	grau	grau
Pyrogallol	0,32	0,45	dunkelbraun	grau	braungelb	rotbraun	braunviolett
Phloroglucin	0,34	0,32	violett	blau	violett	violett	dunkelblau
Guajacol	0,83	0,72	rotbraun	braun	orange	orange	gelb
Vanillin	0,70	0,64	gelb	hellbraun	violett	grau	hellgrau
m-Hydroxybenzoesäure	0,49	0,51	hellgelb	gelb	hellbraun	braun	hellgrau
m-Hydroxybenzoesäure-äthylester	0,76	0,61	gelb	gelb	hellbraun	—	violett
Gentisinsäure	0,30	0,40	orange	braun	graubraun	dunkelbraun	hellgrau
Gentisinsäure-methylester	0,71	0,61	grau	orange	hellbraun	gelb	hellviolett
Protocatechusäure	0,32	0,39	braun	braungelb	grau	graubraun	hellbraun
Protocatechusäureäthylester	0,50	0,62	braun	braun	graubraun	braunviolett	graubraun
Gallussäure	0,18	0,23	hellbraun	oliv	braun	rotbraun	braunviolett
Gallussäureäthylester	0,36	0,38	graubraun	blaugrau	braungelb	braunviolett	rotviolett
Syringaaldehyd	0,60	0,57	orange	gelb	hellviolett	—	hellbraun
Syringasäure	0,48	0,60	orange	hellbraun	rotviolett	braun	hellbraun
β-Resorcylsäure	0,54	0,52	rostrot	rotbraun	orange	braunviolett	hellbraun
p-Cumarsäure	0,49	0,52	graubraun	braunviolett	braunviolett	violett	hellbraun
Vanillinsäure	0,54	0,61	rotbraun	hellbraun	hellviolett	grau	hellgrau
Ferulasäure	0,50	0,58	graubraun	graubraun	rotbraun	hellbraun	graubraun

* 1 = diazotiertes Benzidin; 2 = diazotierte Sulfanilsäure; 3 = Echtrotsalz B; 4 = Echtblausalz B; 5 = Echtblausalz BB.

** Mit Rhodamin B ergeben sich graublaue Flecken, die vor allem im UV nach Räuchern mit NH_3 gut erkennbar sind.

Literatur

[1] Kirchner, J. G., J. M. Miller u. G. J. Keller: Analyt. Chemistry **23**, 420 (1951); vgl. diese Z. **136**, 370 (1952). — [2] Miller, J. M., u. J. G. Kirchner: Analyt. Chemistry **24**, 1480 (1952); vgl. diese Z. **141**, 200 (1954). — [3] Neu, R.: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 196; vgl. diese Z. **159**, 451 (1957/58). — [4] Petrowitz, H.-J.: Materialprüfung **2**, 309 (1960). — [5] Stahl, E.: Chemiker-Ztg. **82**, 323 (1958); Parfümerie u. Kosmet. **39**, 564 (1958); Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **292/64**, 411 (1959); vgl. diese Z. **173**, 458 (1960). — [6] Stahl, E., G. Schröter, G. Kraft u. R. Renz: Pharmazie **11**, 633 (1956).

Dr. G. Pastuska, Bundesanstalt für Materialprüfung, Berlin-Dahlem, Unter den Eichen 87

Aus dem Laboratorium der Firma Joh. A. Benckiser GmbH., Ludwigshafen a. Rh.

Nachweis und Abtrennung höhermolekularer Phosphate in Phosphatgemischen

Von

C. Riess

(Eingegangen am 24. November 1960)

Nach Neu[1] lassen sich höhermolekulare Polyphosphate neben Ortho-, Pyro- und Triphosphat durch die Fällung mit langkettigen Ammonium- und Phosphoniumverbindungen, Zefirolen, Benzylisothioharnstoffhydrochlorid und Verbindungen des Glycins, wie z. B Dioctyl-di-(aminoäthyl)-glycin-chlorhydrat, mit Sicherheit nachweisen.

Im Jahre 1940 machten wir in unserem Laboratorium die Feststellung, daß das Alkaloid Cinchonin, $C_{19}H_{22}ON_2$, ein sehr empfindliches Reagens auf höhermolekulare Polyphosphate darstellt, das auch deren Abtrennung von den niedermolekularen Phosphaten gestattet. Cinchoninsulfat gibt z. B. mit Grahamsalz in mäßiger Verdünnung flockige Niederschläge, bei starker Verdünnung sehr feine und beständige Trübungen. Die Nachweisgrenze beträgt etwa 1:200000. Mono-, Di- und Triphosphat sowie Trimetaphosphat geben keine Fällung. Die Reaktion tritt im p_H-Bereich von 1—5 mit unverminderter Stärke auf. Der Niederschlag ist im Überschuß des Phosphats löslich, nicht dagegen in dem des Fällungsmittels. Bei Temperaturen oberhalb 15° C wird der Niederschlag schmierig, weshalb wir zur quantitativen Abtrennung Eiskühlung verwenden. Im einzelnen verfahren wir dabei wie folgt:

Zu 50 ml der etwa 100 mg des höhermolekularen Phosphats enthaltenden Lösung werden 10 ml 10%ige Essigsäure und nach dem Kühlen mit Eis 50 ml einer ebenfalls gekühlten 1%igen Lösung von Cinchoninsulfat gegeben. Nach dem Absitzen filtriert man den Niederschlag durch ein nicht zu weiches Papierfilter und wäscht mit kalter

1%iger Essigsäure, der man etwas Cinchoninsulfatlösung zugesetzt hat. Den Niederschlag schließt man in einem Kjeldahl-Kolben mit Schwefelsäure auf und fällt nach Verdünnen die Phosphorsäure direkt als Magnesiumammoniumphosphat.

Im Laboratorium hergestellte Proben von reinem Grahamsalz weisen eine Fällbarkeit von etwa 90% des Gesamtphosphats auf. In Proben von Tammansalz sowie durch selektive Absorption aus Grahamsalz isolierten höhermolekularen Phosphaten ist der Phosphor praktisch vollständig fällbar. Mono-, Di- und Triphosphat sowie Trimetaphosphat beeinflussen die Fällung selbst bei einem Verhältnis von 1:100 praktisch nicht. Durch Calcium- und Magnesiumionen werden die Werte etwas gedrückt. Lösliche Silicate stören nicht, dagegen dürfen organische Sulfosäuren nicht zugegen sein.

Bei nephelometrischen Messungen ergab sich nur bei ein und demselben Phosphat Proportionalität zur Konzentration, nicht dagegen beim Vergleich verschiedener Phosphate.

Literatur

[1] Neu, R.: diese Z. **131**, 102 (1950); Fette u. Seifen **53**, 148 (1951); **54**, 682 (1952); **56**, 298 (1954); vgl. diese Z. **135**, 67 (1952); **140**, 65 (1953), **145**, 312 (1955).

Dr. Carl Riess, i. Fa. Joh. A. Benckiser, Chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh., Jägerstr. 30

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur Trennung von Alkalimetallkationen durch Papier-Elektrochromatographie haben M. M. Tuckerman und H. H. Strain[1] auf Grund einer systematischen Untersuchung der Beweglichkeiten in 20 verschiedenen organischen Lösungsmitteln (insgesamt 30 Kombinationen von Lösungsmittel und Elektrolyt) als beste Methode die Verwendung einer an Ammoniumformiat 0,2 m und an Trichloressigsäure 0,4 m Lösung in Nitromethan empfohlen. — *Arbeitsweise.* Eaton-Dikeman-Papier 301 in Bogen von 30,5×72,0 cm, die zuvor 2 Tage mit daran abfließender 1 n Salpetersäure und 3 Tage mit Wasser gereinigt sind, werden auf Polyäthylenfolie (auf einer wassergekühlten Kupferplatte) zwischen Graphitelektroden in geschlossener Kammer bei 1000 V (25—60 mA) 3—3,5 Std elektrolysiert, wobei die Temperatur im Bogen nicht über 40°C steigt. Die Alkalimetalle — mit Ausnahme von Li, das sich in wäßriger Lösung gut trennen läßt[2] — werden als 0,01 m Lösungen der aktivierten Nitrate in Dimethylformamid aufgebracht (10 µl), die Pherogramme werden mit dem Geiger-Müller-Zähler ausgewertet. Die Beweglichkeit wächst in der Reihenfolge *Na, K, Rb, Cs.*

[1] Analyt. Chemistry **32**, 695—698 (1960). Div. Chem., Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill. (USA). — [2] Evans, G. H., u. H. H. Strain: Analyt. Chemistry **28**, 1560 (1956); vgl. diese Z. **158**, 123 (1957). K. Cruse

Caesium. J. Havíř[1] hat die langwierige gravimetrische Caesiumbestimmung durch Fällen des Chlorids mit Antimontrichlorid in Essigsäure als $Cs_3Sb_2Cl_9$ durch eine konduktometrische Titration ersetzt und hierzu die Leitfähigkeit beider Chloride in Eisessig (auch ihr kryoskopisches Verhalten) untersucht. Caesiumchlorid und Caesiumnitrat als gute Leiter lassen sich danach sehr gut mit dem schlechten Leiter $SbCl_3$ (0,3—0,5 m in Eisessig) titrieren, wenn der Caesiumchloridgehalt etwa bei 6 mg/ml liegt. Die Fällung bei niedrigen Gehalten (1 mg Cs/ml) erfolgt zu langsam (positive Fehler). Bei Caesiumsulfat versagt die Methode. Zusätzliches Natrium- oder Kaliumchlorid erhöhen die Leitfähigkeiten, stören aber sonst nicht. Ein Rubidiumgehalt beeinflußt das Ergebnis stark durch Mitfällung, Eisen(III)-chlorid durch Solvolyse und HCl-Bildung. Geringe Wassergehalte sind ohne Einfluß.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 695—700 (1960). Militärakademie, Brünn (ČSR). K. Cruse

Kupfer läßt sich nach Y. Yasumori und T. Eguchi[1] in Schwefelsäure mittels der *Square-Wave-Polarographie* bestimmen, wenn die Konzentration an Schwefelsäure nicht zu hoch, am besten 5 m ist, wenn die Lösung von Sauerstoff und Sulfit befreit ist und wenn bei 50° C polarographiert wird. Die Spitzenhöhe ist für Gehalte von 0,05 bis 0,1 mg/l der Konzentration proportional, doch lassen sich bei Verwendung des nichtlinearen Teils der Eichkurve unterhalb 0,05 mg/l auch noch Gehalte bis 0,01 mg/l gut bestimmen.

[1] Jap. Analyst **9**, 127—131 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Yanaginoto Co., Ltd. (Japan). K. Cruse

Die maßanalytische Kupferbestimmung mit Diphenylthioviolursäure entwickeln R. P. Singh und N. R. Banerjee[1] aus der gewichtsanalytischen Bestimmung[2]. — *Arbeitsvorschrift.* Zunächst wird das Kupfer aus der etwa 20 mg enthaltenden Lösung wie bei der gravimetrischen Bestimmung[2] gefällt. Der durch einen Glasfiltertiegel abfiltrierte und mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird in Aceton gelöst. Der nach dem Abdampfen des Acetons verbleibende Rückstand wird mit 20 ml 10%iger Natronlauge behandelt. Die Lösung wird in einen Erlenmeyer-Kolben übergeführt, mit Salzsäure angesäuert und mit dem gleichen Volumen Salzsäure im Überschuß versetzt. Der Kolben wird mit einem Stopfen verschlossen, der einen Tropftrichter und einen Hahn trägt. Es wird soviel 0,1 n Kaliumbromatlösung zugegeben, daß sich ungefähr 10 ml im Überschuß befinden. Die Säurekonzentration wird durch Wasserzugabe auf 3—4 n eingestellt. Nachdem der Kolben 15 min verschlossen gestanden hat, wird eine abgemessene Menge 0,1 n Arsentrioxydlösung, die 1—2 Tr. Methylorangelösung enthält, im Überschuß zugegeben. Dabei darf kein Brom aus dem Kolben entweichen. Der Überschuß an Arsentrioxydlösung wird mit 0,1 n Kaliumbromatlösung zurücktitriert. Der empirische Faktor für 1 ml Kaliumbromat ist 0,1821 mg Cu.

[1] Curr. Sci. **29**, 223—224 (1960). Dep. Chem., Univ. Delhi (Indien). — [2] Singh, R. P., u. V. Shankar: J. Indian Chem. Soc. **32**, 557 (1955); vgl. diese Z. **151**, 118 (1956). R. Ellmer

Eine potentiometrische Titration von Magnesium mit Natronlauge beschreibt G. Blümel[1]. Als Endpunktsindikation dient der plötzliche Potentialanstieg, der auf dem Zunehmen der OH-Konzentration nach dem Äquivalenzpunkt beruht und mit einer Wismutelektrode gegen eine Kalomelelektrode gemessen wird. Als Anzeigeinstrument wird ein selbstgebautes Nullinstrument verwendet. Die Lösung soll etwa 0,2—3 g Mg^{2+} enthalten. Unter kräftigem Rühren und bei gleichmäßiger Titrationsgeschwindigkeit wird mit einer ~ 6 n Natronlauge titriert, deren Faktor

täglich gegen eine bekannte $MgCl_2$-Lösung eingestellt wird. — Das über entsprechend dimensionierte Widerstände abgegriffene Potential soll —440 mV für Mg-Bestimmungen bzw. —220 mV für Neutralisationstitrationen betragen. Dadurch kann *MgO neben $MgCl_2$* bestimmt werden: Man löst in 1 n Schwefelsäure und titriert den Überschuß an Säure auf —220 mV zurück; die verbrauchte Schwefelsäure ist ein Maß für den Gehalt an MgO. Anschließend wird das Gesamtmagnesium durch Titration auf —440 mV bestimmt.

[1] Chem. Techn. **12**, 409 (1960). Zentrale Forschungsstelle f. d. Kali-Industrie, Sondershausen. R. Hönigschmid-Grossich

Zwei colorimetrische Mikromethoden zur Calciumbestimmung auf Grund der Fällung mit 8-Hydroxychinolin und Kupplung zu Azofarbstoffen beschreiben V. Armeanu und P. Costinescu[1]. — *Ausführung.* A. *Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure.* Zur Herstellung des Reagenses versetzt man eine Lösung von 0,1 g Sulfanilsäure in 50 ml Äthanol mit 10 ml konz. Salzsäure, füllt mit Wasser auf 100 ml auf, gibt zu 20 ml dieser Lösung 1—2 ml 0,1 m Natriumnitritlösung und verdünnt wieder mit Wasser zu 100 ml. Zur Ca-Bestimmung erwärmt man 5—10 ml der neutralen Ca-Lösung (50—100 μg Ca) auf etwa 60° C, fügt 2—5 ml 2 n Ammoniak und 1—2 ml äthanolische 0,01 m Oxinlösung zu, erhitzt bis der Niederschlag kristallin wird, filtriert nach dem Abkühlen auf etwa 40—50° C in einen Filtertiegel und wäscht einmal mit warmem Wasser, dann mit kaltem Wasser bis zur negativen Reaktion auf Oxin. Hierauf löst man den Niederschlag mit 2—3 ml 2 n warmer Salzsäure in einen 50 ml-Meßkolben, versetzt 5—30 ml der aufgefüllten Lösung mit 5 ml diazotierter Sulfanilsäurelösung und 5 ml Ammoniak (1 : 4), ergänzt mit Wasser auf 50 ml und mißt die Extinktion sofort oder innerhalb 24 Std bei 480 nm (grünblaues Filter BG_7 des Lange-Colorimeters). Die im Bereich von 5—60 μg Ca/50 ml aufgenommene Eichkurve ist schwach gekrümmt. — B. *Kupplung mit diazotierter γ-Säure* (2-Amino-8-naphthol-6-sulfonsäure). Zur Herstellung der Reagenslösung löst man 0,2392 g (0,001 Mol) γ-Säure in 2 n Na_2CO_3-Lösung, verdünnt mit Wasser zu 100 ml, versetzt 20 ml dieser Lösung mit 3 ml 0,1 m $NaNO_2$-Lösung und 2 ml 2 n Salzsäure und füllt mit Wasser auf 100 ml auf. Die Fällung des Calciums, das Filtrieren und Lösen des Oxinniederschlages geschehen wie bei A. Man versetzt dann 5—40 ml der erhaltenen Lösung mit 5 ml Reagenslösung und 5 ml Natronlauge (Konz. nicht angegeben), füllt auf 50 ml auf und mißt sofort oder nach 24 Std bei 430 nm (Filter BG_{12}). Methode A ist empfindlicher als Methode B.

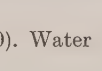
[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 343—345 (1960). [Rumänisch]. (Mit dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Inst. f. Erdöl, Erdgas u. Geologie (Rumänien). H. Kurtenacker

Zur sauberen radiochemischen Trennung von Barium und Strontium nutzt H. A. C. Montgomery[1] die unterschiedliche Stärke der Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure aus. — *Arbeitsvorschrift.* Der durch Fällung aus 75%iger Salpetersäure erhaltene Niederschlag von jeweils 10 mg Ba und Sr wird in etwa 2 ml Wasser gelöst und mit 2 ml einer Lanthan-ÄDTA-Lösung versetzt [Mischung aus 96 ml einer Lösung von 19,51 g wasserhaltigem Dinatrium-Äthylendiamintetraacetat und 50 ml konz. Ammoniak in 500 ml Wasser und 4 ml einer 7,8%igen Lösung von $La(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$]. Nach Erhitzen auf 100° C werden 1,5 ml 10%ige K_2CrO_4-Lösung unter Rühren zugegeben; die Lösung wird 15 min auf 100° C gehalten, nach Erkalten zentrifugiert und der $BaCrO_4$-Niederschlag zweimal mit wenig 2%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Die das Sr enthaltende Lösung wird auf 100° C erhitzt und durch Zugabe von 0,2 ml 20%iger Ammoniumsulfatlösung, 0,5 ml $Ca(NO_3)_2$-Lösung (6 mg Ca/ml) und 1 ml $BaCl_2$-Lösung (10 mg Ba/ml) eine ‚scavenger'-Fällung vorgenommen. Zur Lösung werden dann 0,5 ml konz. Ammoniak,

1 ml Ammoniumsulfatlösung und, nach Erhitzen auf 90° C, 0,5 ml $CuSO_4$-Lösung (16,5 mg Cu/ml) gegeben; das ausgefallene $SrSO_4$ wird abzentrifugiert, in 1,2 ml ÄDTA-Lösung (siehe oben) gelöst, mit 1 ml Ammoniumsulfatlösung und 4 ml Ammoniumacetat-Puffer (p_H 5,0) wieder ausgefällt, abzentrifugiert, mit 2 n Ammoniak und Wasser gewaschen, auf das Zählschälchen übergeführt, zur Ausbeutebestimmung gewogen und dann gezählt. Der $BaCrO_4$-Niederschlag wird in 2 ml 1 n Salpetersäure gelöst, die Fällung wiederholt und der abzentrifugierte und mit 2 n Ammoniak und Wasser gewaschene Niederschlag gewogen und sofort (wegen der ^{140}La-Nachbildung) gezählt. — Die chemische Ausbeute beträgt für Ba 85%, für Sr 76%. Der Dekontaminationsfaktor liegt für ^{89}Sr-Verunreinigungen im $BaCrO_4$ bei $1 \cdot 10^4$, für ^{140}Ba-Verunreinigungen im $SrSO_4$ bei $1 \cdot 10^3$. Auch für ^{140}La, ^{137}Cs, ^{106}Ru, ^{90}Y, ^{144}Ce und ^{95}Zr/^{95}Nb werden gute Dekontaminationsfaktoren erreicht.

[1] Analyst **85**, 524—526 (1960). Water Pollution Res., Lab., Stevenage, Herts. (England). K. H. Neeb

Die Verwendung von Natrium-2,3-dimercaptopropansulfonat („Unithiol") (I) zur volumetrischen Bestimmung von Zink beschreibt L. A. Vol'f[1]. Die Titra-



(I)

tion wird gestört durch Co, Cd, Hg, Mn, Pb, Ni, Cu, Ca, Mg, Cr und Ag. Die Alkalimetalle und Eisen (< 5 mg/l) stören nicht. (Weitere Kationen wurden nicht in die Untersuchungen mit einbezogen.) Zu 10 ml der Probe (~ 0,01 n an Zink) gibt man 5 ml Puffergemisch (350 ml 25%ige Ammoniaklösung und 54 g Ammoniumchlorid in 1 Liter), versetzt mit 10 Tr. Indicatorlösung (0,4%ige alkoholische Lösung von Eriochromschwarz T) und titriert mit einer 0,01 n Lösung von Unithiol bis zum Farbumschlag des Indicators. Bei der Reaktion mit Zink ist das Äquivalentgewicht von Unithiol gleich seinem Molekulargewicht. Die von zwei Bestimmungen mitgeteilten Ergebnisse zeigen eine Streuung von ± 0,01 mg Zink.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 271—272 (1960) [Russisch]. Kirov-Textil-Inst., Leningrad (UdSSR). H. Wunderlich

Cadmium. *Die amperometrische Bestimmung von Cadmium mit Kaliumhexacyanoferrat(II)* läßt sich nach H. C. Saraswat und S. K. D. Agarwal[1] nur auf reine Cd-Lösungen anwenden, solange in 1 m Kaliumchloridlösung als Grundlösung titriert wird. Bei Verwendung von 0,5 m Kaliumcitratlösung werden demgegenüber nach neuen Versuchen von H. C. Saraswat[2] *Ni*, *Co* und *Bi* so stark komplex gebunden, daß die Titration bei −1,80 V (gegen die gesätt. Kalomelelektrode) an der Quecksilbertropfelektrode ($t = 4{,}1$ sec, Tropfengewicht = 0,719 mg) direkt zum Cd-Gehalt führt. Die Titration ist bei einem Gehalt von $3 \cdot 10^{-2}$ m an Cd und $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ m an Co, Ni oder Bi noch auf ± 0,5% genau.

[1] Proc. Ind. Acad. Sci., A, **45**, 91 (1957). — [2] Proc. Indian Acad. Sci., A, **51**, 34—40 (1960). Dep. Chem., Christ Church College, Kanpur (Indien). K. Cruse

J. Goldstein[1] beschreibt folgende *indirekte maßanalytische Bestimmungsmethode*, die auf der Fällung des Cadmiums als $CdK_2[Fe(CN)_6]$ beruht: Man versetzt die mit Ammoniak gegen Methylorange neutralisierte Sulfatlösung in einem 250 ml-Meßkolben mit 15—25 g Ammoniumsulfat (6—10 g je 100 ml Lösung) und einem Überschuß an 0,1 m $K_4[Fe(CN)_6]$-Lösung, füllt mit Wasser zur Marke auf

und filtriert nach einigen Minuten durch ein trockenes Blaubandfilter. 50 ml des Filtrates versetzt man in einem anderen 250 ml-Kolben mit einem Überschuß an 0,1 m $AgNO_3$-Lösung, füllt zur Marke auf, filtriert vom $Ag_4[Fe(CN)_6]$-Niederschlag durch ein trockenes Filter ab und bestimmt in 50 ml des Filtrates den Silberüberschuß durch Titration mit 0,1 m NH_4SCN-Lösung in Gegenwart von Eisenalaun als Indicator. Die relativen Analysenfehler betragen im Makromaßstab (0,1—0,6 g Cd) etwa 0,1%, im Halbmikromaßstab (0,01—0,06 g Cd) etwa 0,5%. Der Einfluß von Fremdionen ist nicht untersucht.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 334—336 (1960) [Rumänisch]. A. KURTENACKER

Quecksilber. *Eine Schnellmethode zur colorimetrischen Quecksilberbestimmung* beschreiben T. KIBA, I. AKAZA und O. KINOSHITA[1]. Verff. benutzen die von ihnen angegebene Mischung aus Zinn(II)-chlorid und Phosphorsäure[2] als Reduktionsmittel und treiben den Quecksilberdampf im Kohlendioxydstrom in eine Vorlage über. Dort wird das Quecksilber mit Dithizon bestimmt. — *Apparatur.* Ein Rundkolben von etwa 50 ml Inhalt trägt einen Schliffaufsatz, durch den ein Gaseinleitungsrohr bis unter den Schliff geht und an den ein Gasableitungsrohr angeschmolzen ist. Dieses ist etwas abwärts geneigt und über ein Stückchen Gummischlauch mit einem senkrecht nach unten führenden Glasrohr verbunden, das in einen 100 ml-Scheidetrichter taucht und vor dessen Hahn endet. Der Rundkolben sitzt auf einem regelbaren elektrischen Heizgerät. — *Reduktionsmittel.* 400 g Phosphorsäure (D 1,7) werden auf einer Heizplatte auf 300° C erhitzt. Hierbei ist es vorteilhaft, das entweichende Wasser durch einen über das Gefäß gestülpten Trichter abzusaugen. Dann werden 50 g $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ mit 250 g der Phosphorsäure übergossen und noch 30 min in gleicher Weise erhitzt. Nach dem Abkühlen entsteht eine hochviscose und eventuell leicht getrübte Flüssigkeit, die in einer verschlossenen Flasche aufbewahrt wird. — *Hydroxylaminhydrochloridlösung.* 20 g Salz werden in 65 ml Wasser gelöst und mit Ammoniak bei Anwesenheit von Thymolblau neutralisiert. Diese Lösung wird in einem Scheidetrichter erst mit 10 ml 4%iger Diäthyldithiocarbaminatlösung, dann mit 10 ml Chloroform kräftig geschüttelt. Nach Trennung der Schichten wird das Chloroform abgelassen und die wäßrige Schicht mit Salzsäure neutralisiert, bis der Indicator umschlägt. — *Arbeitsvorschrift.* Die 0—50 μg Hg enthaltende Einwaage wird in den Rundkolben gegeben und mit 5—10 ml des Reduktionsmittels bedeckt. Im Scheidetrichter werden 5 ml 0,1 n Kaliumpermanganatlösung und 5 ml 10%ige Schwefelsäure vermischt. Nun wird 2—3 min lang Kohlendioxyd (3fach gewaschen: Wasser, 2% Vanadium(II)-sulfat in 6 n Schwefelsäure, 1% Kaliumpermanganat in 10%iger Natriumcarbonatlösung) durch die Apparatur geleitet. Hierauf wird der Kohlendioxydstrom auf 1 Blase/sec verringert und der Rundkolben so erhitzt, daß sein Inhalt gegen Ende der Reaktion eine Trübung zeigt. Nach etwa 15 min wird die Heizung abgestellt, jedoch noch 5 min lang Kohlendioxyd durch die Apparatur geleitet. Zu der Lösung im Scheidetrichter werden 15 ml 1 n Schwefelsäure, 1 ml der 20%igen Hydroxylaminhydrochloridlösung und noch 2 ml 6 n Essigsäure gegeben. Das Ganze wird mit 5 ml Chloroform geschüttelt, um die wäßrige Phase mit Chloroform zu sättigen. Nach Trennung der Schichten wird die organische Phase abgelassen. Dann wird die wäßrige Lösung mit genau 10 ml 0,005%igem (für 0—50 μg Hg) bzw. 0,001%igem (für 0—20 μg Hg) nach SANDELL[3] bereitetem Dithizon-Chloroformreagens versetzt und 2 min lang geschüttelt. Nach dem Absitzen wird die organische Schicht in einen Erlenmeyer abgelassen, der etwas wasserfreies Natriumsulfat enthält. Wenn die Lösung klar geworden ist, wird ihre Absorption in einer 1 cm-Küvette (Hirama photoelektric colorimeter) unter Vorschalten eines 517 nm-Filters gemessen. Eine Blindprobe ist stets auszuführen. —

Der Fehler liegt innerhalb der Grenzen photometrischer Bestimmungen. Liegt das Quecksilber in Lösung vor, so ist, besonders wenn Chlorid anwesend ist, ein Mitfällen über Eisen(III)-hydroxyd mit Natriumhydroxyd oder über Cadmiumsulfid mit Schwefelwasserstoff und die Behandlung des Niederschlages nach der beschriebenen Methode empfehlenswert. Im letzten Fall, und wenn Sulfat in der Probe anwesend ist, muß die Konzentration der Kaliumpermanganatlösung im Scheidetrichter bis auf 1 n erhöht werden.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 329—335 (1960). Dep. Chem., Fac. Sci., Univ. Kanazawa (Japan). — [2] Kiba, T., T. Takagi, Y. Yoshimura u. I. Kishi: Bull. chem. Soc. Japan **28**, 641 (1955); vgl. diese Z. **154**, 152 (1957). — [3] Sandell, E. B.: „Colorimetric Determination of Traces of Metals". Interscience Publishers. Inc., New York 1950. R. Ellmer

Über die photometrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen mit Dithizon berichtet H. Awaya[1]. Quecksilber kann nur quantitativ mit Dithizon erfaßt werden, wenn es in zweiwertigem Zustand vorliegt. Die Oxydation wird mit Salzsäure-Kaliumchlorat vorgenommen. Die Lösung wird dann auf einen p_H-Wert von 4,6—5,2 gebracht und mit Hydroxylaminhydrochlorid sowie ÄDTA-Lösung versetzt. Es wird mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und die Absorption der organischen Phase bei 500 nm gemessen. Das Verfahren wurde zur Untersuchung von Produkten angewandt, die bei der elektrolytischen Natriumhydroxydgewinnung nach dem Amalgamverfahren anfallen. Beleganalysen zeigen, daß das Verfahren hinreichend genaue Werte liefert.

[1] Jap. Analyst **9**, 305—309 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tokuyma Soda Co., Ltd. (Japan). H. Zimmer

Über eine potentiometrische Quecksilber(II)-Bestimmung mit ÄDTA, die sich auch zur Analyse von Mischungen von Quecksiber(II) mit anderen Metallionen eignet, berichten H. Khalifa und M. G. Allam[1]. Wird 0,05, 0,02 oder 0,01 m Hg-Lösung mit ÄDTA-Lösung (0,04 m) in der früher beschriebenen Anordnung in den dort angegebenen Pufferlösungen vom p_H-Wert 8—10 an einer Silberalmagamelektrode[2] titriert, so sind 4—40 mg bei Potentialsprüngen zwischen 50 und 97 mV je 0,1 ml Maßlösung in beiden Richtungen zuverlässig titrierbar. Bei Konzentrationen unter 0,01 m wird am besten in Phosphat-Natronlauge-Pufferlösung vom p_H-Wert 6 titriert. 0,2 mg lassen sich dann noch genau bestimmen. Enthält die Lösung *auch Aluminium*, so läßt sich durch Ammoniumfluorid (0,1 m) dessen vollständige Maskierung erreichen. Ohne Fluoridzusatz kann am besten durch Zugabe von ÄDTA-Überschuß und Rücktitration mit Hg der Gesamtgehalt an Hg und Al bestimmt werden, aus der Differenz entsprechend auch der Gehalt an Al. *Ba* kann *neben Hg* aus der Titration mit ÄDTA bei p_H 8 und bei p_H 10,5—11 bestimmt werden, da Hg und Ba bei p_H 10,5—11 gemeinsam titriert werden. *Binäre Mischungen von Hg mit Pb, Mn oder Zn* können entweder mit Kaliumjodidlösung auf den Hg-Gehalt und mit ÄDTA-Überschuß und Rücktitration auf den Gesamtmetallgehalt titriert werden oder es wird zunächst das Hg mit Kaliumjodid maskiert. Blei als zweiter Partner wird am besten nach Zugabe von etwas Weinsäure und KJ-Überschuß in 30 ml Ammoniak-Ammoniumnitratlösung vom p_H-Wert 9 mit 0,02 m ÄDTA-Lösung titriert (Eriochromschwarz T als Indicator). Bei Zn als zweitem Partner stört sogar ein Rhodanidgehalt nicht mehr, als durch eine Verlangsamung der Potential-Einstellzeit, die dann bei 5 min liegt. Zu Lösungen von Hg und Mn werden zweckmäßig 0,5 ml 0,1 m Kaliumjodidlösung je Milliliter 0,01 m Hg-Lösung, 0,2 ml 0,1 m Ascorbinsäurelösung je 1 ml 0,0268 m Mn^{II}-Lösung, Weinsäure und Pufferlösung (p_H 9) zugesetzt, bevor mit ÄDTA auf Mn

titriert wird. Auch *bei Gegenwart von Ni, Cd oder Co* kann Hg einfach mit Kaliumjodid bestimmt werden, der Gesamtmetallgehalt mit ÄDTA-Überschuß und Rücktitration mit Quecksilber(II)-nitrat. An einer großen Zahl von Beleganalysen wird ein Fehler von selten über $\pm$ 0,5% festgestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 421—427 (1960). Anal. chem. Dep., Fac. Sci., Cairo Univ., Giza (Ägypten). — [2] Khalifa, H., R. Patzak u. O. Doppler: diese Z. **161**, 264 (1958). K. Cruse

Zur coulometrischen Titration von Quecksilber, Gold, Kupfer oder Hexacyanoferrat(III) verwenden B. Miller und D. N. Hume[1] elektrolytisch *aus dem Thioglykolat-Quecksilberkomplex entwickeltes Sulfhydryl.* Der Komplex ist in Pufferlösungen mit $p_H > 3{,}6$ löslich. — *Vorschrift.* Die an Quecksilber etwa 0,1 m Komplexlösung (hergestellt aus äquivalenten Mengen Thioglykolsäure und Quecksilber(II)-chlorid, Filtrieren und Waschen des weißen Niederschlags und Auflösen in geringem Natronlaugeüberschuß) wird mit dem gleichen Volumen Pufferlösung (Acetatpufferlösung vom p_H-Wert 5 oder 1 m Ammoniumacetatlösung mit etwas Ammoniak für einen p_H-Wert 7,5) gemischt, mit Stickstoff von Sauerstoff befreit und zunächst blind titriert bis zum Wendepunkt der potentiometrischen Anzeige zwischen einer amalgamierten Goldelektrode und der Quecksilbersulfat-Bezugselektrode. Nach Substanzzugabe wird an der Quecksilberbodenelektrode gegen eine durch Glasfritte getrennte Platinfolie elektrolysiert. Die Endpunktsanzeige kann auch amperometrisch mit 150 mV erfolgen; bei geringen Gehalten wird dann größere Empfindlichkeit erzielt. 2—4 mg Hg oder 2 mg Au bzw. 0,78—2,8 mg Cu in etwa 2,5 ml lassen sich nach dieser Methode mit einem Fehler von höchstens $\pm$ 0,5% bestimmen, ebenso 0,28—1,09 mg Fe als Hexacyanoferrat(III). Kupfer kann sogar in *Messing* oder *Bronze* direkt bestimmt werden, wenn die Probe in möglichst wenig Königswasser gelöst, mit der 1 m Ammoniumacetatlösung neutralisiert und sofort oder nach Schütteln mit Zinndioxyd titriert wird. Der Fehler liegt dann kaum höher.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 524—528 (1960). Dep. Chem. Lab. Nuclear Sci., Mass. Inst. Technol., Cambridge, Mass. (USA). K. Cruse

Die amperometrische Titration von Bor mit Fructose. W. B. Swann. W. M. McNabb und J. F. Hazel[1] haben auf der Beeinflußbarkeit des Polarogramms von Fructoselösungen durch Borat eine amperometrische Methode zur Titration von Boraten aufgebaut, die auch zur Borbestimmung neben anderen schwachen Basen und Säuren anwendbar ist. — *Vorschrift.* Die Probe mit 0,1—2 mg Bor wird zunächst mit Phenolphthalein als Indicator durch Zugabe von 0,1 n Lithiumhydroxyd- oder Salzsäurelösung neutralisiert. Übersteigt das Volumen der Lösung dann 15 ml, so wird mit Lithiumhydroxyd alkalisiert und auf etwa 15 ml eingedampft. Nach Zugabe von 2,5 ml Lithiumchlorid (1 m)-Lithiumhydroxyd (0,1 m)-Lösung wird auf 25 ml aufgefüllt. 20 ml dieser Lösung werden dann in der Polarographierzelle an der Glaselektrode auf den p_H-Wert geprüft, der auf 0,1 genau 12 betragen muß und erforderlichenfalls nachgestellt wird unter Berücksichtigung des hierzu benötigten Volumens 0,1 n Lithiumhydroxyd- bzw. 0,1 m Salzsäurelösung. Nach Entfernen des Sauerstoffs mit Stickstoff (5 min) wird dann bei stets genau gleicher Hg-Säulenhöhe und Temperatur (30 $\pm$ 0,1° C) der Diffusionsstrom bei $-2{,}05$ V gegen eine Silber-Silberchloridelektrode in 1 n LiCl-Lösung gemessen, anschließend nach kleinen Zugaben von 0,1 m Fructoselösung bis zum Absinken auf 1,5 μA als Endpunkt verfolgt, wobei nach jeder Zugabe 1 min gewartet wird. In gleicher Weise wird zuvor eine Eichung vorgenommen. In allen Fällen ist mit Blindproben zu vergleichen. Unter diesen Umständen ist der

Nettoverbrauch an Fructoselösung dem Borgehalt von 0,2—20 mg in 20 ml streng linear proportional. Leichter reduzierbare Kationen werden durch Austauscher nach J. R. Martin und J. R. Hayes[2] zuvor entfernt. Bromat und Jodat werden am besten durch Reduktion mit Schwefeldioxyd in der alkalisierten Lösung unwirksam gemacht. Sollen Borphosphorjodide analysiert werden, so muß nach Schmelzen mit Natriumperoxyd auch das Natrium mit Kationaustauscher entfernt werden. Die Analysen sind auf $\pm$ 0,01 mg genau.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 76—81 (1960). Dep. Chem. Univ. Pennsylvania, Philadelphia, Pa. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **24**, 182 (1952); vgl. diese Z. **137**, 372 (1952/53). K. Cruse

Eine Methode zur gravimetrischen Bestimmung von Scandium läßt sich nach T. I. Pirtea[1] auf die Fällung mit dem Natriumsalz von Mercaptobenzthiazol gründen. Der aus neutraler Lösung (p_H 5—6) gefällte Niederschlag hat nach dem Trocknen die Zusammensetzung $Sc(C_7H_4NS)_2OH$; der sehr günstige Umrechnungsfaktor auf Sc beträgt daher 0,11431. Das Verfahren ist unspezifisch, aber empfindlich; bis zu 0,4 μg Sc/ml können noch erfaßt werden. — *Ausführung.* Zur Herstellung des Reagenses versetzt man 1—10 g Mercaptobenzthiazol unter starkem Rühren mit etwa 1 n Natronlauge, bis sich der größte Teil gelöst hat, filtriert vom Ungelösten ab und verdünnt das Filtrat (p_H 8—8,5) auf einen Gehalt von 15—20% Mercaptobenzthiazol. — *Bestimmung.* Man versetzt 5—10 ml der neutralen Lösung von Scandiumnitrat, -sulfat oder -chlorid bei Raumtemperatur tropfenweise oder auf einmal mit 2—3 ml der 15%igen Reagenslösung, wobei der weiße, kristalline Scandiumniederschlag sofort quantitativ ausfällt. Man filtriert in einen Filtertiegel 1 G_3, wäscht zunächst mit 1%iger Reagenslösung, dann 2—3 mal mit Wasser, trocknet bei 110—115° C und wägt. Bei Bestimmung von 2—8 mg Sc betragen die meist positiven Analysenfehler 0,3 bis etwa 3%.

[1] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 336—338 (1960) [Rumänisch]. A. Kurtenacker

Seltene Erden. *Linienspektren von Seltenen Erden.* Fehlangaben, die das bekannte Harrisonsche Tabellenwerk[1] hinsichtlich der Seltenen Erden enthält, werden von R. N. Kniseley, V. A. Fassel und C. F. Lentz[2] berichtigt. Die gefundenen Irrtümer beruhen teils auf der falschen Identifizierung von Spektrallinien, teils auf unrichtigen Intensitätsangaben, und sind in beiden Fällen auf nicht erkannte Verunreinigungen in den damals benutzten Standardsubstanzen zurückzuführen. Ein Teil der Irrtümer konnte bereits von D. M. Smith und G. M. Wiggins[3] sowie A. Gatterer und J. Junkes[4] aufgeklärt werden. Verff. haben jetzt selbst Spektren hochreiner Seltener Erden mit einem 3,4 m Ebert-Spektrographen (Gitter mit 6000 Strich/cm) aufgenommen. In einer ausführlichen Tabelle sind die Angaben für über 300 Spektrallinien zusammengestellt und mit den Angaben von Harrison verglichen. Durch die Arbeit der Verff. wird die Notwendigkeit unterstrichen, die Angaben aus Tabellenwerken stets kritisch zu sehen.

[1] Harrison, G. R.: M. I. T. Wavelength Tables of 100,000 Spectrum Lines. Wiley, New York (1939). — [2] Spectrochim. Acta (London) **16**, 863—880 (1960). Inst. Atomic. Res., Dep. Chem., Iowa State Univ., Ames, Iowa (USA). — [3] Analyst **74**, 95 (1949); vgl. diese Z. **131**, 121 (1950). — [4] Spektren der Seltenen Erden. Specola Vaticana, Città del Vaticano (1945). S. Eckhard

Eine spektroskopische Schnellmethode zur Bestimmung der Seltenen Erden in Gemischen beschreibt V. A. Korneev[1]. Verf. verwendet homologe Linienpaare in Verbindung mit einem 8stufigen Graufilter. Die technischen Daten sind: Spektrograph JSP-51 (für La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Eu, Tb, Dy, Ho, Tm und Y), Arbeits-

bereich 4080—4280 Å, Spaltbreite 20 μ, 3-Linsen-Kondensor, bzw. für Er, Yb, Lu Spektrograph KS-55 mit Glasoptik (Arbeitsbereich 3500—3700 Å, Spaltbreite 10 μ), aktivierter Wechselstrombogen, Stromstärke 8 Ampere, Belichtungszeit 3 min. Die Oxyde der Seltenen Erden werden mit der vierfachen Menge Zirkoniumoxyd (Vergleichselement) gemischt und in dünner Schicht auf die aufgerauhte plane Oberfläche der unteren Kupferelektrode aufgebracht (⌀ 4 mm, die obere Elektrode ist konisch gedreht) und durch Bakelitlack festgehalten. Die Linienpaare und Konzentrationsbereiche sind im Original in einer umfangreichen Tabelle zusammengestellt. Die Genauigkeit beträgt ± 10—20%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 170—174 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)

H. Wunderlich

Die Trennung der Lanthaniden durch Fällungspapierchromatographie mit Hydroxychinolin untersucht H. Nagai[1]. *Trennung der Systeme La—Ce, La—Pr, Ce—Pr.* Das Prinzip einer Fällungspapierchromatographie ist dem einer Fällungstitration ähnlich. Das im Entwickler sich lösende Oxin fällt primär das Kation des stabileren Metallkomplexes; anschließend wird das nächststabilere am Papier niedergeschlagen. Ein bestimmtes p_H verhindert die gleichzeitige Fällung beider Kationen. Ein Überschneiden der einzelnen Banden wird dabei vermieden, ebenso wie das Auseinanderziehen der Flecken, wie es bei der gewöhnlichen Papierchromatographie benachbarter Elemente beobachtet wird, infolge nahe beieinander liegender R_f-Werte. — *Arbeitsweise.* In einer großen Petri-Schale mit Deckel (12—13 cm ⌀) steht eine kleine Petri-Schale, die das Lösungsmittelgemisch für die Entwicklung des Chromatogramms enthält. Auf dieser liegt das mit Oxin getränkte Rundfilter (Rundfilter werden in Lösungen von 1 g Oxin in 80 ml 95% Äthanol 10 min eingetaucht, zuerst an der Luft, dann im Trockenschrank getrocknet und einige Tage in einem geschlossenen Gefäß aufbewahrt). Durch einen Schlitz in dessen Mitte führt ein 1—1,5 mm breiter Streifen unbehandelten Filterpapiers zum Entwickler. 1 Tr. der Testlösung (10 mg Me^{++}/ml; wäßrige Lösung der Nitrate) wird im Zentrum des Filters aufgetropft. Als Entwickler werden verschieden konzentrierte Essigsäure- und Buttersäurelösungen, mit Isobutanol gesättigt, untersucht. Die Temperatur beträgt 20 ± 1° C. Essigsäurelösungen (0,01—2%) ergeben unbefriedigende Resultate, hingegen werden mit n-Buttersäurelösungen bessere Resultate gefunden. Bei 0,005 und 0,01% wird keine Wanderung der Banden, bei 0,05 bzw. 0,1% eine geringe Wanderung der Banden beobachtet. Die besten Ergebnisse wurden mit 1-, 2- und 3%igen Lösungen erhalten. Die Banden sind vom Zentrum abgewandert und gut voneinander getrennt und durch die verschiedenen Färbungen im sichtbaren und UV-Licht feststellbar. Bei 5- und mehrprozentigen Lösungen überschneiden sich die Banden. Nach der Entwicklung werden mit NH_3-Dampf die Metalloxinate stabilisiert.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 715—717 (1960). Dep. Chem., Fac. Sci., Kumamoto Univ., Kurokami-machi, Kumamoto (Japan). R. Hönigschmid-Grossich

Zur photometrischen Cerbestimmung benutzt R. Püschel[1] die sich bei der Umsetzung eines Cersalzes mit Tiron ergebende weinrote Färbung. Unter Zugabe von Ascorbinsäure als Reduktionsmittel entwickelt sich die Färbung an Luft in ammoniakalischer Lösung sofort, im Gegensatz zu den Beobachtungen von B. Sarma[2]. Nach 1 Std kann die Extinktion bei 510 nm (p_H 10) gemessen werden; am besten arbeitet man in 40%iger Methanollösung unter Zusatz von 100—150 mg Tiron/1 mg Cer. Das Beersche Gesetz wird bei Lösungen, die bis zu 13 μg Ce/ml enthalten, streng befolgt. Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Gallium, Indium, Zirkonium und Thorium stören die Bestimmung nicht, auch kann Cer noch nach diesem Verfahren bestimmt werden, wenn Titan bis höchstens

zur gleichen Menge vorliegt. *Eisen stört* schon in kleinsten Mengen den Nachweis und muß abgetrennt werden, ebenso stört *Aluminium.* — *Ausführung.* Die schwach saure Cerlösung pipettiert man in einen 50 ml-Meßkolben, reduziert mit 20 ml fester Ascorbinsäure, versetzt mit 100—150 mg festem Tiron, etwas dest. Wasser zum Lösen, 20 ml reinstem Methanol sowie 5 ml Ammoniumchlorid/Ammoniak-Pufferlösung (54 g NH_4Cl + 350 g konz. Ammoniak auf 1 Liter verdünnt) und füllt mit Wasser auf. Nach 1 Std mißt man die Extinktion unter Verwendung eines S 53 E Filters oder bei etwa 510 nm. Bei 24—131 μg Cer wurde die Messung in einem 10 ml-Kolben mit $^1/_5$ des Ansatzes (jedoch 5 mg Ascorbinsäure) durchgeführt und ein mittlerer Fehler von $\pm$ 2,4 μg festgestellt, während bei 0,34 bis 1,34 mg Cer im genannten Volumen der mittlere Fehler $\pm$ 0,021 mg betrug. — *Tüpfelnachweis von Cer.* 1 Tr. Cerlösung wird mit 1 Tr. des Reagensgemisches versetzt. Die Erfassungsgrenze beträgt 0,35 μg Cer bei einer Grenzkonzentration von 1:150000. Der sich bei Gegenwart von Cer ergebende rote Fleck kann von dem durch Eisen verursachten Fleck dadurch unterschieden werden, daß der Cerfleck beim Betupfen mit 1 Tr. 0,1 m ÄDTA-Lösung verschwindet.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 344—351. Med.-chem. Inst. u. Pregl-Lab. der Univ. Graz (Österreich). — [2] J. sci. ind. Res. (New Delhi), Sect. B **14**, 538 (1955); vgl. Chem. Zbl. **1957**, 8306. LISELOTT JOHANNSEN

Zur Trennung des Thoriums von Seltenen Erden benutzt K. VETEJŠKA[1] die Bindung der Seltenen Erden aus schwefelsaurer Lösung an einen Kationenaustauscher (Katex FN, ein Polykondensat aus Phenolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, Korngröße 0,25—0,5 mm). Bei einer Konzentration der Schwefelsäure unter 0,8 n werden nur die Seltenen Erden festgehalten, während Thorium durchläuft. — *Vorschrift zur Analyse von Monazit.* a) *Saurer Aufschluß.* Die schwefelsaure, durch Behandlung des Monazits bei 200° C erhaltene Lösung wird mit Wasser und durch gleichzeitige alkalimetrische Titration so verdünnt, daß die resultierende Schwefelsäurekonzentration 0,7 n beträgt. Die Lösung wird auf die mit gleichkonzentrierter Schwefelsäure behandelte Austauschersäule (50 ml-Bürette) gebracht. Nach dem Ablaufen der Lösung wird die Säule mit der gleichen Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Reaktion auf Thorium (mit Alizarinsulfonat und Ammoniak) gewaschen. Die Seltenen Erden werden mit 4 n Schwefelsäure eluiert. — b) *Alkalischer Aufschluß.* Das Mineral wird mit heißer Natronlauge behandelt. Die ausgeschiedenen Hydroxyde des Thoriums und der Seltenen Erden werden zur Entfernung der Phosphorsäure gut ausgewaschen und in Salzsäure gelöst. Durch vorsichtige Neutralisation bis p_H 4 wird unreines Thoriumhydroxyd ausgeschieden, das in Schwefelsäure gelöst wird. Diese Lösung wird nach Einstellung der Säurekonzentration auf 0,7 n, wie zuvor beschrieben, behandelt. Dieses Verfahren liefert spektralanalytisch ganz reines Thorium. Analysenwerte sind nicht angegeben.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1895—1900 (1960). Inst. f. Erzforschung, Prag (ČSR). R. KLEMENT

Uran. *Zur spektrophotometrischen Uranbestimmung mit 3-(2-Arsonophenylazo)-4,5-dihydroxy-2,7-naphthalindisulfonsäure* (Trinatriumsalz, *Arsenazo*) studierten H. P. HOLCOMB und J. H. YOE[1] die Methode von J. S. FRITZ und M. JOHNSON-RICHARDS[2] näher. In der von den Verff. entwickelten Modifikation werden störende Ionen nicht maskiert, noch das Uran mit Diäthyldithiocarbamat/Chloroform extrahiert, sondern das Uran wird nach einer früheren Arbeit von J. H. YOE, F. WILL III und R. A. BLACK[3] durch Äthyläther-Extraktion entfernt. Dabei sollen nur 15 ml Wasser zum Aufnehmen der Ätherextrakte vorgelegt werden, und das Becherglas nur mit 0,3 ml Salpetersäure je 10 ml Lösung gespült werden. Dann

wird wie folgt weitergearbeitet: Man pipettiert 5—10 ml des Filtrats (2,2—7,6 ppm Uran nach Verdünnen auf 50 ml) in ein 50 ml-Becherglas. Mit konz. Salpetersäure stellt man p_H 1—2 ein, fügt ein Siedesteinchen hinzu und kocht vorsichtig 5—10 min, um Carbonat, das die Farbreaktion stören würde, zu entfernen. Man kühlt ab und stellt mit Hilfe eines p_H-Meters auf p_H 2,5—5,5 ein. Nun gibt man 2,0 ml $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ m Reagenslösung (0,6830 g des 24 Std über Calciumchlorid getrockneten Farbreagenses werden mit dest. Wasser zu 500 ml gelöst) zu und mischt durch. Nach Zusatz von 10 ml eines Puffers nach Clark und Lubs von p_H 8,6 ± 0,2 (60 ml 0,1 m carbonatfreie Natronlauge und 250 ml 0,1 m Borsäure in 0,1 n KCl-Lösung auf 500 ml auffüllen) überführt man die Lösung in einen Meßkolben und füllt auf 50 ml mit dest. Wasser auf. Nun mißt man die Absorption der Lösung bei 596 nm gegen eine Lösung von 2,0 ml $2{,}1 \cdot 10^{-3}$ m Reagenslösung und 10 ml Puffer, die im Meßkolben auf 50 ml aufgefüllt werden. — Der Fehler wird mit ± 3% angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 612—617 (1960). Pratt Trace Analysis Lab., Univ. Charlottesville, Va. (USA). — [2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 164 (1959); vgl. diese Z. **172**, 126 (1960). — [3] Analyt. Chemistry **25**, 1200 (1953); vgl. diese Z. **142**, 392 (1954). H. Haug

Die Anwendung der Luminescenzanalyse auf die Bestimmung von Uran in Konzentrationen von 0,0001—0,02 µg/g beschreiben V. F. Grigoriev, V. F. Lukjanov und E. P. Duderova[1]. Um eine geringere Streubreite der Meßwerte zu erzielen, haben Verff. vor allem die Vorbereitungsmethoden verbessert. Ein elektrischer Ofen mit Platinhülse gestattet, die Schmelzen (Carbonat/Fluorid) mit großer Genauigkeit durchzuführen und Scheiben mit gleicher Luminescenz herzustellen (± 2%). Die Dosierung des Flußmittels erfolgt mit Hilfe eines Dosierrohres mit Kolben (Reproduzierbarkeit ± 1,5%). Zur Granulierung der Schmelze wird die in einem Platintiegel aufgeschmolzene Probe durch eine Capillare auf eine rotierende Scheibe getropft, wodurch Perlen von großer mechanischer Festigkeit und konstantem Gewicht (110 ± 1 mg) erhalten werden. Eine Schnellmethode zur Herstellung der Schmelze wird beschrieben, bei der das Flußmittel erst aufgeschmolzen wird und danach die Analysenlösung zugegeben wird (Fehlerbreite 6—7%). Es wird ein Photometer beschrieben, welches für die Messung der Luminescenzstrahlung von Scheiben, Proben und Pulver geeignet ist (Vollausschlag, bei größter Empfindlichkeit: 0,08 µg/g). Angeführte Analysenbeispiele (nach Zusatzmethode, an Erzproben) zeigen im Bereich von einigen Hundertstel Prozenten Uran Fehler von maximal ± 12,8%.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 184—190 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
H. Wunderlich

Über die Polarographie von Uran in thiocyanathaltigen Lösungen berichten S. C. Saraiya, V. S. Srinivasan und A. K. Sundaram[1]. Die Uran(VI)-Lösungen wurden 45 min mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Die Capillare hatte die Konstanten $m = 1{,}21$ mg/sec; $t = 5{,}0$ sec. Die Temperatur betrug 30 ± 0,5° C. Der Diffusionsstrom wurde auf den Reststrom korrigiert. Die Grundlösung enthielt 0,4 m Perchlorsäure, 0,4 m $NaClO_4$, 0,2 m NH_4CNS und als Maximumunterdrücker $3 \cdot 10^{-2}$% Bromthymolblau. Uran(VI) zeigt eine Stufe bei −0,114 ± 0,003 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode ($U^{VI} \rightarrow U^{IV}$) und eine zweite bei −0,893 ± 0,003 V ($U^{IV} \rightarrow U^{III}$).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 77—82 (1960). Anal. Div., Atomic Energy Establ. Trombay, Bombay (Indien). Margot Zimmermann

Uran kann polarographisch oder auch mit dem Kathodenstrahlpolarographen zuverlässig bestimmt werden, wenn die molybdänfreie Probe nach E. Booth und E. A. Terry[1] in einer Grundlösung aus Perchlorsäure (1 m) und Salzsäure (0,01 m)

polarographiert wird. Bei üblicher Polarographie wächst die Stufe bei $-0{,}2$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode proportional zur Konzentration im Bereich 0,04 bis $4 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen, bei Verwendung des Kathodenstrahlpolarographen gilt das gleiche für die Spitzenhöhe für $2 \cdot 10^{-6}$—$4 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen. Für $4 \cdot 10^{-5}$ bzw. $4 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen liegt der Fehler nach der üblichen Polarographie bei 1,8%, beim Kathodenstrahlpolarographen bei 1,5 bzw. 1,3%. Die Methode wird besonders für durch chemische Trennung von Begleitern gereinigte Lösungen empfohlen, da z. B. Bi zwar nicht als Perchlorat, aber als Chlorid das Ergebnis beeinflußt. Cu, Pb, As, Sn neben gleichen Mengen Uran verursachen keine Fehler.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 82—87 (1960). Royal Arsenal, Woolwich (England). K. Cruse

Zur Prüfung der stöchiometrischen Zusammensetzung von Urandioxyd hat H. Kubota[1] die *polarographische Analyse* auf den Urangehalt gewählt. — *Arbeitsvorschrift.* 100—120 mg der Probe mit einem Sauerstoffüberschuß von 1—5%, bei größeren Sauerstoffgehalten entsprechend weniger, werden mit 40 ml 85%iger Phosphorsäure übergossen und unter Rühren mit Argon (1—2 Blasen je min) oder mit sauerstofffreiem Inertgas am Rückfluß in etwa 1 Std gelöst. Zur heißen Lösung werden 50 ml von Sauerstoff befreite 0,2 m Perchlorsäure in drei Portionen und unter starkem Rühren zugesetzt, so daß das entstehende Gel sich löst. Nach dem Abkühlen wird mit von Sauerstoff befreitem Wasser auf 100 ml aufgefüllt und wiederum mit Inertgas homogenisiert. Diese Lösung soll 5—50 µg/ml Uran(VI) enthalten. Möglichst anschließend wird polarographiert und die einzige Stufe bei etwa $-0{,}17$ V gegen die gesätt. Kalomelelektrode gemessen und mit Standardpolarogrammen verglichen. Werden die Lösungen vor Luftzutritt bewahrt, so liegt der Fehler unter dem Standardfehler der Methode. Eine Abweichung des O/U-Verhältnisses von 0,001 wird noch erfaßt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 610—612 (1960). Analyt. Chem. Div., Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). K. Cruse

Plutonium. *Die Reaktionen von Plutoniumionen mit Äthylendiamintetraessigsäure* (ÄDTA) wurden von O. L. Kabanova, M. A. Danuschenkova und P. N. Paley[1] eingehend untersucht. Durch spektralphotometrische Verfolgung des Reaktionsablaufes bei verschiedenen Wellenlängen kommen sie zu folgenden Ergebnissen: 1. In 0,5 m Salzsäure oder Perchlorsäure bildet Pu^{VI} keine oder nur sehr wenig stabile ÄDTA-Komplexe. — 2. Im p_H-Bereich zwischen 3 und 5 werden die Pu^{VI}-Ionen durch ÄDTA zu Pu^{V} reduziert, wobei eine Molekel ÄDTA sich mit sechs Pu-Ionen umsetzt. Die Reduktion stellt eine Reaktion 1. Ordnung dar, ihre Geschwindigkeitskonstante beträgt bei Raumtemperatur $(2{,}5 \pm 1{,}0) \cdot 10^2$ $M^{-1} \cdot$ ltr. min^{-1} und ist unabhängig von Zusätzen an $NaClO_4$. — 3. Konduktometrische Titrationen von PuO_2ClO_4-Lösungen mit ÄDTA bewiesen die Bildung eines wenig dissoziierten Komplexes im Molverhältnis 1 : 1. — 4. Pu^{V} wird durch ÄDTA langsam zu Pu^{IV} reduziert, wobei als Zwischenstufe eine Disproportionierung des Pu^{V} angenommen wird. Über den von Pu^{IV} mit ÄDTA gebildeten Komplex wollen die Verff. in einer späteren Arbeit berichten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 66—75 (1960). Vernadsky-Inst. f. Geochemie u. anal. Chemie, Moskau (UdSSR). K. H. Neeb

Plutonium(IV) kann auch in Lösungen unter 10^{-5} m gut in 1 m Salzsäure mit dem *Square-Wave-Polarographen* bestimmt werden, wie K. Koyama[1] an Versuchen mit dem Gerät von R. E. Hamm[2] gezeigt hat, welches hierzu auf eine Frequenz von 85 Hz und eine Amplitude von 10 m V bei einem Gleichspannungsdurchgang von 50 mV/min umgeschaltet wurde. Die Höhe der Spitze bei $+0{,}71$ V gegen die

gesätt. Kalomelelektrode ist für $3{,}75 \cdot 10^{-6}$ bis $2 \cdot 10^{-5}$ m Lösungen der Konzentration proportional. Der Verlauf des Polarogramms steht mit der Berechnung in sehr guter Übereinstimmung. Polarographiert wird an einer Platindrahtelektrode mit einer weiteren Platinhilfselektrode, die über einen 300 μF-Kondensator mit der Bezugselektrode verbunden ist. Mit dieser Dreielektrodenordnung wird die Zeitkonstante des Zellkreises so stark verkürzt, daß Kapazitätsströme wirkungslos bleiben. — In Salpetersäure als Grundlösung treten relativ hohe Grundströme auf, auch macht sich dann ein Eisen(III)-gehalt ($E_{1/2} = +0{,}45$ V) stärker störend bemerkbar, sobald das Verhältnis Fe/Pu den Wert 5 übersteigt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 523—524 (1960). Hanford Labs. Operation, General Electric Co., Richland, Wash. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 350 (1958); vgl. diese Z. **168**, 46 (1959). K. Cruse

Über die oxydimetrische Bestimmung von Thallium(I) berichtet B. Sharma[1]. In Gegenwart von Quecksilber(II)-chlorid kann Thallium(I) mit Jodat quantitativ in den dreiwertigen Zustand übergeführt werden. In Gegenwart von Bromid kann die Oxydation auch mit Permanganat vorgenommen werden. Die Endpunktsindikation erfolgt amperometrisch. — *Ausführung.* Die *thallium(I)-haltige Probelösung* wird mit 30—35 ml 8—9%iger Quecksilber(II)-chloridlösung versetzt und die Säurekonzentration durch Zugabe von 12 n Salzsäure auf 1—2 n eingestellt. Die Lösung wird auf 25° C gebracht und mit 0,1 n Kaliumjodatlösung titriert. Der Endpunkt wird nach der dead-stop-Methode bestimmt. Am Äquivalenzpunkt erfolgt ein plötzlicher Anstieg der Stromstärke. Die Titration kann auch umgekehrt erfolgen, indem man Jodatlösung vorlegt. Hierbei sollte die HCl-Konzentration 0,7—1,5 n betragen. Zur *Bestimmung in Gegenwart von Bromid* wird die Probelösung mit etwa 25—35 ml 12 n Salzsäure versetzt, bis die Säurekonzentration 3—6 n beträgt. Nach Zugabe von 2—3 g Kaliumbromid wird mit Standardpermanganat- oder -jodatlösung bei dead-stop-Endpunktsanzeige titriert. Das Elektrodenpotential soll 0,1 V betragen. Bei der Titration mit Permanganat tritt bei einer HCl-Konzentration von über 4 n ein Maßlösungsmehrverbrauch durch katalytische Oxydation von HCl auf. Beleganalysen zeigen befriedigende Ergebnisse.

[1] Bull. chem. Soc. Japan **33**, 277—279 (1960). Banaras Hindu Univ. (Indien). H. Zimmer

Zur photometrischen Bestimmung von geringen Mengen Cyanid beschreibt V. Kratochvíl[1] eine Modifikation der auf der Zincke-König'schen Reaktion[2,3] beruhenden Methoden, bei der zur Kondensation des Glutacondialdehyds Dimedon verwendet wird. — *Arbeitsweise.* In einem 50 ml-Meßkölbchen wird die wäßrige Probelösung mit 1—20 μg Cyanid auf etwa 40 ml verdünnt, mit 1 ml 1%iger Chloramin T-Lösung vermischt und verschlossen 1 min stehen gelassen. Nach Zugabe von 3 ml Reagenslösung (3%ige Dimedonlösung in 30%igem Pyridin) läßt man 40—55 min stehen, füllt dann mit Wasser auf und photometriert bei 580 bis 585 nm gegen Wasser bzw. einen Blindwert. Eine Eichkurve wird in analoger Weise aufgestellt. — Die Methode wurde vor allem zur Bestimmung kleiner Mengen und *Spuren von Cyanwasserstoff in der Atmosphäre* ausgearbeitet. Sie kann aber auch nach Trennen der CN-Ionen von den übrigen störenden Substanzen durch Ansäuern des Materials mit Schwefelsäure und Austreiben der Cyanwasserstoffsäure mit Wasserdampf in eine alkalische Vorlage zur *Cyanidbestimmung in verschiedenen biologischen Materialien* verwendet werden. Die Methode ist auch zur *Cyanidbestimmung in Abwässern* geeignet.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 299—301 (1960). Forschungsinst. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSR). — [2] Zincke, T.: Liebigs Ann. Chem. **333**, 340 (1904). — [3] König, W.: J. prakt. Chem. **69**, 105 (1904). H. Garschagen

Eine polarographische Methode zur Bestimmung von Rhodanidionen in saurer Lösung neben Cyanwasserstoff, Wasserstoffperoxyd und Sulfationen wird von R. A. Plowman und I. R. Wilson[1] beschrieben. Wird nämlich in 0,1 n Perchlorsäurelösung polarographiert ($t = 4{,}5$ sec, $m = 1{,}59$ mg/sec bei 30 cm Hg-Säule und + 0,300 V Tropfelektrodenpotential gegen die gesätt. Kalomelelektrode), so ist bei + 0,34 V ein Diffusionsstufenstrom meßbar, der (auch ohne Behandeln der Lösung mit Stickstoff) von Cyanwasserstoff oder Wasserstoffperoxyd, auch von Sulfat unbeeinflußt bleibt und im Bereich 10^{-4} bis 10^{-3} m Rhodanidlösung der Konzentration linear proportional ist. Das Halbstufenpotential wird bei + 0,205 V gefunden.

[1] Analyst **85**, 222—225 (1960). Dept. Chemistry, Univ. of Queensland, Brisbane (Australien). K. Cruse

Eine Schnellmethode zur gravimetrischen Kieselsäurebestimmung geben P. Pássera, L. Garzón-Ruipérez und J. Salas-Sanceledonio[1] an. Die Fehler betragen 0,09—0,5% absolut. — *Arbeitsweise.* Zu 0,2 g der Probe gibt man in einem Ni-Tiegel 10 NaOH-Plätzchen, erwärmt kurz auf einer elektrischen Platte bis zum Schmelzen des NaOH und gibt eine kleine Menge Na_2O_2 zu. Dann wird der Tiegel mit Deckel in einem Ofen auf 650—700° C erhitzt, bis eine klare Schmelze vorhanden ist (gut 5 min). Der Tiegelinhalt wird mit etwa 100 ml erwärmtem Wasser ausgesogen, mit konz. Salzsäure im Überschuß versetzt und zur vollständigen Lösung kurz aufgekocht. Man gibt 100 ml Schwefelsäure (1 : 1) zu, bedeckt mit einem Uhrglas und läßt sieden. Dann wird auf 60° C abgekühlt. Nach Zugabe von 40 ml Gelatinelösung (1%ig, mit etwas Thymol konserviert) läßt man 5 min stehen und filtriert durch 2 Filter Nr. 238 (12,5 cm ⌀). Man wäscht mit warmer 10%iger Salzsäure und 5—6 mal mit warmem Wasser nach. Nach dem Veraschen des Filters wird einige Minuten bei 1000° C geglüht.

[1] Inform. Quím. analit. **14**, 38—40 (1960). Lab. Empresa Roldan. S. A. Aceros., M. T. S. (Spanien). Irmgard Pfitzer

Eine quantitative Tüpfelmethode zur Bestimmung von Germanium, welche auf der *Farbreaktion mit Phenylfluoron* beruht, beschreiben B. M. Lipšic und G. K. Smirnova[1]. Auf Filterpapier gibt man 1 Tr. (0,01—0,005 ml) der Reagenslösung (50 mg Phenylfluoron und 0,5 ml 6 n Salzsäure in 100 ml 96%igem Äthanol), dann 1 Tr. der Probelösung (3—6 n HCl) und 1 Tr. 6 n Salpetersäure. Die Farbstärke des entstehenden rosagefärbten Flecks wird mit einer Reihe von Eichflecken verglichen und dadurch der Gehalt an Germanium in der Probe bestimmt. Cr^{VI}, Ce^{IV}, Mn^{VII} und freies Chlor (gegebenenfalls vom Aufschluß der Probe herrührend) stören und werden durch Zugabe von Eisen(II)-chlorid reduziert. Die entstehenden Eisen(III)-ionen werden mit Kalium- oder Natriumphosphat maskiert.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 273—274 (1960) [Russisch]. Kalinin-Inst. f. Buntmetalle u. Gold (UdSSR). H. Wunderlich

Zirkonium. G. Popa, D. Negoiu und Gh. Baiulescu[1] haben zur *polarimetrischen Bestimmung von vierwertigem Zirkonium neben sechswertigem Uran* die Verwendung von *Tartrazin* vorgeschlagen, welches auch für die gravimetrische Zirkoniumbestimmung geeignet ist[2]. Wird salpetersaure Zirkonylnitratlösung (6,455 mg Zr/ml), die mit Wasserstoff von Sauerstoff befreit ist, bei —0,9 V gegen die Bezugselektrode nach Neuberger mit einer 0,1%igen Tartrazinlösung titriert, indem zu Anfang der Bestimmung 10 min lang, nach jeder Reagenszugabe 30 sec lang Sauerstoff durch die Lösung geleitet wird, so lassen sich 0,6—6 mg Zr/ml auf

2% genau bestimmen (V-förmige Titrationskurve). Die gleiche Fehlergrenze gilt bei Anwesenheit eines bis zu 40fachen Uranüberschusses (als Uranylnitrat zugesetzt).

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 200—202 (1960). Lab. anorg. analyt. Chem., Univ. Bukarest (Rumänien). — [2] Baiulescu, Gl., u. L. Turcu: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **21**, 33 (1959); vgl. diese Z. **174**, 442 (1960). K. Cruse

Eingehende Untersuchungen über das polarographische Verhalten des Ammoniumions an der Quecksilbertropfkathode wurden von C. J. Nyman, J. L. Ragle und P. F. Linde[1] ausgeführt. Systematisch gemessen wurde die Abhängigkeit des Polarogramms in 0,1 m Tetramethylammoniumjodidlösung vom p_H-Wert der Lösung zwischen 4 und 13 sowie vom Konzentrationsverhältnis von Ammoniumionen einerseits und undissoziiertem Ammoniak andererseits in gepufferten und ungepufferten Lösungen. Nach diesen Messungen ist das Ammoniumion im p_H-Bereich 5,9—12,7 kathodisch reduzierbar, bei niedrigeren p_H-Werten tritt eine Aufspaltung der Reduktionsstufe auf. In schwach saurer Lösung (p_H 5,9) ist das Halbstufenpotential im Bereich $2—7 \cdot 10^{-4}$ m Ammoniumchloridlösungen konzentrationsabhängig, in alkalischer Lösung (p_H 12,7) hingegen nicht. Das Halbstufenpotential für die 10^{-3} m Lösung ist oberhalb des p_H-Wertes 8 stark p_H-abhängig (Anstieg von —2,05 auf —2,27 V), die Reduktion erfolgt hier aber reversibel mit Amalgambildung als Elektrodenreaktion (1-elektronig) und unter Bildung von Hydroxylionen. Die Übereinstimmung von Berechnung und Experiment wird eingehend behandelt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 352—355 (1960). Dep. Chem., Washington State Univ., Pullman, Wash. (USA). K. Cruse

Zur Bestimmung kleiner Phosphatmengen bringen R. Antoszewski und J. S. Knypl[1] 1 Tr. der Lösung auf ein mit Chinolinmolybdat getränktes Filtrierpapier. Aus der Größe des entstehenden Fleckens von Chinolinphosphomolybdat, der durch Reduktion zu Molybdänblau deutlich sichtbar gemacht werden kann, ergibt sich der Gehalt an Phosphat mit einem Fehler von $\pm$ 4%. — *Ausführung.* Man tränkt das Papier, z. B. Whatman No. 1, 2 oder 4, mit einer 15%igen Lösung von Ammoniummolybdat, preßt den Überschuß ab und hängt das Papier zum Trocknen auf. Dann zieht man es durch eine 4%ige Lösung von Chinolin in 0,6 n Salzsäure, wobei sich weißes Chinolinmolybdat niederschlägt. Nach dem Abpressen der überschüssigen Lösung wäscht man 3mal mit Wasser und trocknet. Das so präparierte Papier kann im Dunkeln monatelang aufbewahrt werden. — Die Probelösung versetzt man mit so viel Schwefelsäure, daß sie daran 0,6—1,25%ig wird, bringt das imprägnierte Papier zwischen 2 Glasplatten, die durch Klammern gegeneinander gepreßt werden, läßt 0,01—0,5 ml der Probelösung mit 1—10 μg P durch ein zungenförmiges Stück nicht imprägnierten Filterpapiers gleicher Sorte, welches mit dem imprägnierten in Verbindung steht, aufsaugen und wäscht zum Schluß nach, indem man noch 0,1 ml 0,6%ige Schwefelsäure aufsaugen läßt. Den kaum sichtbaren Fleck von Chinolinphosphomolybdat besprüht man vorsichtig mit einer Lösung von 0,7 g Metol, 25,5 g Natriumsulfit, 2,7 g Hydrochinon und 12,5 g Natriumcarbonat im Liter, worauf der Flecken blau wird und sich gut ausmessen läßt. Dazu kann man das Papier, zusammen mit einem photographischen Papier und einer transparenten Millimeterskala, zwischen 2 Platten legen, von denen die eine UV-durchlässig ist und bestrahlt dann mit UV-Licht. Nach dem Entwickeln des photographischen Papiers hat man die Flecken und die Millimetereinteilung darauf. Unter genau gleichen Bedingungen werden Eichproben aufgenommen.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 325—331. Inst. f. Pflanzenphysiologie, Univ. Łódź (Polen). G. Denk

Zur direkten Schnellbestimmung von µg-Mengen Orthophosphat verwendet R. PÜSCHEL[1] die Titration mit Blei bzw. mit Cer-Maßlösung. Bei *Abwesenheit von Sulfationen* kann bei p_H 7 mit Bleinitratlösung Bleiphosphat in der Siedehitze unter Verwendung von [Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin] (PAR) als Indicator ausgefällt werden; bei *Gegenwart von Sulfat* kann das Phosphat in neutraler Lösung direkt mit Ce^{III}-Lösung in der Siedehitze titriert werden, wobei Eriochromschwarz T als Indicator dient. Die störenden Kationen werden mit Hilfe eines Kationenaustauschers abgetrennt; eine Indicatorkorrektur erweist sich als nötig. Innerhalb von maximal 5 min konnten 19—475 µg Phosphat mit Blei- bzw. Cer-Maßlösung mit einem mittleren Fehler von ± 2,3 µg Phosphat bzw. ± 1,8 µg Phosphor in 10 bis 20 ml Lösung bestimmt werden. — *Ausführung.* a) Eine Probe, die 20—400 µg Phosphat enthält, wird auf 10—20 ml verdünnt und $p_H \sim 6$ eingestellt; dann setzt man 0,5—1 g festes Hexamethylentetramin zu, erhitzt zum Sieden, fügt 0,03 ml 0,1%ige PAR-Lösung zu und titriert mit 0,01 m Bleinitratlösung (siehe unten) bis zum Farbumschlag von Gelb nach Rot. 1 ml 0,001 m verbrauchte Bleilösung entspricht 56,987 µg Phosphat bzw. 18,587 µg Phosphor. — b) Nach Abtrennung der übrigen Kationen und Behandeln der Lösung wie unter a) wird der heißen mit Hexamethylentetramin versetzten Lösung eine Spatelspitze Indicatorpulver (1 Teil Eriochromschwarz T + 200 Teile Hexamethylentetramin) zugesetzt, und die Lösung bis zum Umschlag von Blau nach Weinrot mit 0,01 m Cerlösung (siehe unten) titriert. 1 ml 0,001 m Cerlösung entspricht 94,975 µg Phosphat bzw. 30,975 µg Phosphor. — *Maßlösungen.* a) Man verdünnt eine 0,1 m Bleinitratlösung, die 1 ml konz. Salpetersäure je Liter enthält, entsprechend und stellt mit 0,001 m ÄDTA-Lösung ein; b) Man bereitet eine 0,001 m Cer(III)-Lösung aus 0,1 m oder 0,01 m Cer(IV)-ammoniumsulfat unter Salpetersäurezusatz und Reduktion mit Hydroxylaminsalz; eingestellt wird mit 0,001 m ÄDTA-Lösung.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 352—356. Entwickl. Lab. d. Brüder Reininghaus GmbH., Graz (Österreich). LISELOTT JOHANNSEN

Die Methoden zur Bestimmung von Mono-(Ortho-)Phosphat und Gesamtphosphat von C. H. FISKE und Y. SUBBAROV[1] bzw. D. F. BOLTZ und M. G. MELLON[2] führt D. P. LUNDGREN[3] in Phosphatgemischen unter Zuhilfenahme des „Technicon Auto-Analyzer" durch, eines Instruments, das colorimetrische Bestimmungen automatisiert und bereits von L. T. SKEGGS[4] sowie von R. H. MÜLLER[5] beschrieben wurde. Er erzielt damit eine beträchtliche Verkürzung der Analysendauer bei unveränderter Genauigkeit. Wegen Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

[1] J. biol. Chemistry **66**, 375 (1925); vgl. diese Z. **85**, 110 (1931). — [2] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **19**, 873 (1947). — [3] Analyt. Chemistry **32**, 824—828 (1960). Res. and Develop. Div., Levers Brothers Co., Edgewater, N. J. (USA). — [4] Amer. J. clin. Pathol. **28**, 311 (1957). — [5] Analyt. Chemistry **30**, 53 A, 54 A, 56 A (1958). W. DEWALD

Verhalten von Pyro- und Tripolyphosphatkomplexen an der Quecksilbertropfelektrode. P. R. SUBBARAMAN und P. S. SHETTY[1] weisen auf die große *Ähnlichkeit von Polarogrammen für Pb-, Bi-, Ti- und Nb^V-Komplexen* in Pyrophosphat- und in Tripolyphosphatlösungen an der Tropfkathode hin [$5 \cdot 10^{-4}$ m Lösungen in 0,1 m Phosphatlösung der Ionenstärke 1,2 (mit $NaClO_4$ eingestellt) bei 30° ± 1° C], die nicht nur Einstufenpolarogramme darstellen, sondern — mit Ausnahme des Pb-Komplexes bei p_H 5 — irreversible Stufen liefern, deren Halbstufenpotentiale in Tripolyphosphatlösung für etwas höhere Stabilität der Komplexe sprechen. Oberflächenaktive Substanzen beeinflussen das Polarogramm: 0,01% Gelatine z. B. verzerrt die Stufen, 0,01% Campher verschiebt sie zu negativen Potentialen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 495—497 (1960). Nat. chem. Lab., Poona (Indien). K. CRUSE

Über Versuche zum oscillopolarographischen Nachweis von Arsen, Antimon und Zinn in Gemischen und über die quantitative Analyse solcher Gemische durch Komparationstitration berichten J. Doležal und K. Janáček[1]. In ausführlichen Meßreihen wird festgestellt, daß sich As^{III}, Sb^{III} und Sn^{IV} in salzsaurer Lösung durch Einschnitte im Oscillogramm $[dV/dt = f(V)]$ zu erkennen geben, die ausgeprägt und voneinander getrennt sind, die aber bei As und Sb durch Chlorid- und Salzsäuregehalt verändert werden können. Für Titrationen am günstigsten auswertbar ist für Arsen der kathodische Einschnitt bei $-0{,}9$ V in 0,5 m Salzsäure, für Antimon der erste kathodische Einschnitt bei $-0{,}1$ V in 2 m Salzsäure, so daß die Verwendung von 1 m Salzsäure als der geeignetste Elektrolyt empfohlen und verwendet wird. Quantitativ reproduzierbare Ergebnisse werden erhalten, wenn As in $1 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-4}$ m Lösung, Sb und Sn in $0{,}5 \cdot 10^{-4}$ bis $2 \cdot 10^{-4}$ m Lösung vorliegen. Konzentriertere Lösungen sind vorher entsprechend zu verdünnen. Da die Einschnitte der einzelnen Depolarisatoren je nach deren Konzentration gegenseitig beeinflußt sind, muß die Vergleichslösung schrittweise durch abwechselnde Zugabe aller drei Meßlösungen titriert werden. Komparationstitrationen von 0,048 mg As neben 0,078 mg Sb und 0,077 mg Sn oder von 0,075 mg As neben 0,049 mg Sb und 0,071 mg Sn in 5 ml Lösung, aber auch von 0,045 mg As neben 0,097 mg Sb und 0,119 mg Sn lassen sich gut durchführen. Als größter Fehler wird für Sb -4% festgestellt. Sn wird besonders genau erfaßt. Fünfwertiges As oder Sb liefern die gleichen Einschnitte, aber mit stark vergrößerter Empfindlichkeit. Auf die Anwendung der Komparationstitration zur *As-Bestimmung in biologischem Material* ist hingewiesen.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 885—889 (1960). Inst. f. analyt. Chem., Univ. Prag (ČSR). K. Cruse

Wismut. In Zusammenhang mit ihren Untersuchungen über die Anwendung von *2-Mercapto-5-anilino-1,3,4-thiodiazol*[1] zur colorimetrischen Bestimmung verschiedener Metalle[2] beschreiben E. Popper, V. Junie, E. Popa und L. Roman[3] nun die Bestimmung von Wismut. Sie ist bedeutend empfindlicher als das Bestimmungsverfahren mit Kaliumjodid, da noch 0,6 μg Bi/ml erfaßt werden können. Die Analysenfehler in reinen Wismutlösungen sind gering; über die Anwendbarkeit der Methode zur Bi-Bestimmung in Anwesenheit von Fremdionen und in pharmazeutischen Zubereitungen soll noch berichtet werden. Nitrationen und andere Oxydationsmittel stören. — *Ausführung.* Zur Aufstellung der Eichkurve versetzt man 0,005 bis maximal 2 ml einer $BiCl_3$-Lösung in 5 n Salzsäure (0,1256 g bzw. 2,5117 g je 100 ml) mit 6 ml 1%iger alkoholischer Reagenslösung und 2 ml 25%iger wäßriger KJ-Lösung, füllt mit Äthanol auf 10 ml auf und photometriert nach etwa 1 min im Lange-Colorimeter (Filter nicht angegeben). Es werden zwei Eichkurven aufgestellt, eine für den Konzentrationsbereich 6—500 μg Bi und die zweite für den Bereich 1—50 mg Bi. Die Eichkurven sind stark gekrümmt.

[1] Herstellung siehe Popper, E., L. Popa, V. Junie u. L. Roman: Rev. Chim. (Bucarest) **9**, 302 (1958). — [2] Popper, E., V. Junie u. L. Popa: Studii Cercetari Chim. (Cluj) **7**, 89 (1956); vgl. diese Z. **164**, 261 (1958). — Popper, E., L. Popa, V. Junie u. L. Roman: Farmarcia (Bucureşti) **6**, 423 (1958); vgl. diese Z. **171**, 64 (1959/60); Rev. Chim. **11**, 44 (1960); vgl. diese Z. **177**, 62 (1960). — Popper, E., L. Proinov u. R. Grăciuneanu: Rev. Chim. (Bucarest) **10**, 349 (1959); vgl. diese Z. **175**, 362 (1960). — [3] Rev. Chim. (Bucarest) **11**, 341—343 (1960) [Rumänisch]. (Mit. dtsch., franz. u. engl. Zus.fass.) Pharmaz. Fakultät, Cluj (Rumänien). A. Kurtenacker

Über die komplexometrische Mikrobestimmung von Wismut und Blei mit Xylenolorange als Indicator berichten S. Kotrlý und J. Vřešťál[1]. Nach eingehenden spektralphotometrischen Untersuchungen und der Bestimmung der

Stabilitätskonstante des Wismut-ÄDTA-Komplexes zu $\log k = 22{,}8$ werden folgende *Arbeitsvorschriften* gegeben: Zur *visuellen Mikrotitration von Wismut* wird die schwach salpetersaure Lösung (mit mindestens 0,1 mg Bi) mit 1—3 Tr. 0,1%iger Xylenolorangelösung versetzt, auf p_H 1,5 gebracht und mit 0,001 m ÄDTA-Lösung bis zum Umschlag von Rot nach klar Gelb titriert. Die Ergebnisse sind sehr genau, jedoch wird die Bestimmung durch Chlorid- und Bromidionen sowie durch abweichende p_H-Werte gestört. — Zur ebenfalls sehr genauen *Bleibestimmung* wird die schwach saure Probelösung, mit mindestens 0,1 mg Pb, mit 1—3 Tr. Indicatorlösung versetzt und der p_H-Wert durch Zugabe von 1 m Urotropinlösung auf etwa 5 eingestellt. Mit 0,001 m ÄDTA-Lösung wird bis zum Umschlag nach Gelb titriert. Es ist zweckmäßig, kurz vor Erreichen des Äquivalenzpunktes noch einige Tropfen Urotropinlösung zuzusetzen. — *Die Bestimmung beider Ionen nebeneinander* ist nach der beschriebenen Methodik möglich, indem erst die Wismutbestimmung und dann, nach Änderung des p_H-Wertes, die Bleibestimmung vorgenommen wird. Wismut kann noch bei einem 100fachen Überschuß an Blei ohne Einbuße der Genauigkeit bestimmt werden. Die Bestimmung von Blei neben kleinen Wismutmengen ist möglich, jedoch wird bei Wismutüberschuß die Bestimmung durch schleppenden Indicatorumschlag ungenau. Die *photometrische Titration* von Wismut und Blei wird bei Mengen von 0,004—0,08 mg angewandt. Der Indicator wird hier in 0,02%iger Lösung zugesetzt. Es wird bei 530 nm (Bi) bzw. 550 nm (Pb) titriert. Die Ermittlung des Äquivalenzpunktes erfolgt graphisch. Bei Konzentrationen unter 0,2 mg Pb oder Bi liefert die photometrische Mikrotitration um eine Größenordnung genauere Werte als die visuelle Titration.

[1] Collect. czechoslov. chem. Commun. **25**, 1148—1164 (1960). Techn. Hochsch. f. Chemie, Pardubice und Militär-Akad. Brno (ČSR). H. Zimmer

Vanadium. *Ein Verfahren zur colorimetrischen Vanadiumbestimmung* gründen G. S. Deshmukh und S. V. Tatwawadi[1] auf die Reduktion von Vanadat mit Rhodanid und Messung der Blaufärbung des entstandenen Vanadium(IV). Die Umsetzung entspricht der Gleichung: $SCN^- + 6\,VO_4^{3-} + 40\,H^+ = CN^- + 6\,V^{4+} + SO_4^{2-} + 20\,H_2O$. Sie vollzieht sich bei Raumtemperatur in mindestens 1,5 n salzsaurer oder mindestens 6 n schwefelsaurer Lösung quantitativ, bei 80° C auch in schwächer saurer Lösung. — *Bestimmung.* Man versetzt 5—25 ml der Vanadatlösung (1 mg/ml) mit einem Überschuß an Rhodanidlösung (1 ml 0,1 n Lösung), bringt das Lösungsvolumen auf 30 ml, die Acidität auf 1 n an Schwefelsäure, und erhitzt im Wasserbad auf etwa 80° C. Nach dem Abkühlen mißt man die Farbe bei 575 nm (Orangefilter). Die Eichkurve ist eine Gerade.

[1] Ann. Chimica (Roma) **50**, 428—431 (1960). Banaras Hindu Univ. (Indien). A. Kurtenacker

Zur gravimetrischen Bestimmung von Vanadium im Halbmikromaßstab schlagen S. I. Gusev, V. I. Kumov und E. V. Sokolova[1] die Fällung mit β-Hydroxynaphthylaläthylamin (I) und β-Hydroxynaphthylalaldoxim (II) und Wägung als $[C_2H_5N{=}CH{-}C_{10}H_6O]_2VO$ bzw. $[HON{=}CHC_{10}H_6O]_2VO$ vor. Wird die Reduktion zum vierwertigen Vanadium mit Ascorbinsäure durchgeführt, so kann die Fällung auch in Gegenwart von Eisen durchgeführt werden. Nickel, Kupfer und Titan stören. — *Ausführung.* Zu der etwa 1 mg/ml Vanadat enthaltenden Probelösung gibt man das gleiche Volumen einer 2%igen alkoholischen Lösung von I und erhitzt zum Sieden. Dann reduziert man durch Zugabe von fester Ascorbinsäure (20 mg je Milligramm Vanadium) und filtriert den ausfallenden kristallinen Niederschlag durch eine Glasfritte, wäscht 3mal mit 50%igem Äthanol und trocknet bei 110° C. Der Umrechnungsfaktor auf Vanadium ist 0,10995. Bei Verwendung

von II wird analog verfahren, der Umrechnungsfaktor beträgt dann 0,11598. Die mitgeteilten Analysenwerte im Bereich von 1—5 mg V zeigen Fehler, die maximal 3,5% relativ betragen.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 180—183 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Medizin. Inst. Perm (UdSSR). H. WUNDERLICH

Die Trennung und Bestimmung von Niob und Tantal kann nach S. WAKAMATSU[1] mit *Acridin* erfolgen, welches mit beiden Metallen Niederschläge gibt, von denen aber die Niobverbindung in Ammoniumoxalat löslich ist. Fe^{III}, Zn^{II}, Co^{II}, V^{V}, Mo^{V}, Mo^{VI}, Cr^{VI}, W^{VI} und Cu^{II} stören. — *Ausführung. Einzelbestimmung von Niob oder Tantal.* Man versetzt die Probelösung mit 25 ml Salzsäure (D 1,18), 25 ml 50%iger Ammoniumrhodanidlösung und so viel Wasser, daß sie 2 n an HCl wird. Dann gibt man 10 ml einer 5%igen alkoholischen Lösung von Acridin hinzu, läßt 30 min bei einer Temperatur von höchstens 30° C stehen, filtriert, wäscht mit einer Lösung aus 1 Liter Salzsäure (1:9) und 100 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung und glüht bei 900° C. — *Trennung von Niob und Tantal.* Man verfährt wie oben, gibt aber noch 15 ml gesätt. $(NH_4)_2C_2O_4$-Lösung dazu, worauf mit Acridin nur Tantal ausfällt. Die Trennung ist nahezu quantitativ. Zur vollständigen Trennung löst man den Niederschlag bei 60° C in 25 ml Salzsäure (D 1,18), 5 ml 3%igem Wasserstoffperoxyd und 80 ml Wasser, fügt 15 ml gesätt. Ammoniumoxalatlösung hinzu, läßt auf 30° C abkühlen und versetzt mit 25 ml 50%iger NH_4SCN-Lösung sowie 10 ml 5%iger alkoholischer Acridinlösung. Nach 30 min filtriert man, wäscht mit der Waschflüssigkeit und verglüht bei 900° C zu Ta_2O_5.

[1] Jap. Analyst **9**, 507—511 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Tōto Seikō Co. (Japan). G. DENK

Die Konzentration von Schwefelsäure im Bereich von 80—99% läßt sich spektralphotometrisch nach F. J. LANGMYHR und O. B. SKAAR[1] mit *1,1'-Dianthrimid* bestimmen. Da das Reagens mit anderen Elementen wie Bor, Germanium und Tellur erst in der Hitze reagiert, ist eine Störung nicht zu befürchten. 1 g 1,1'-Dianthrimid wird in 100 ml 96%iger Schwefelsäure gelöst. Bei Schwefelsäuren mit 80—96% werden 8 ml, bei solchen mit 96 -99% werden 2 ml dieser Lösung in 100 ml-Meßkölbchen gegeben. Die Kölbchen werden dann mit der zu untersuchenden Schwefelsäure aufgefüllt. Die entstehende Grünfärbung ist der Säurekonzentration proportional. Sie wird im Spektralphotometer PMQ II von Zeiss bei 650 nm gemessen. Die beiden Eichkurven werden mit Schwefelsäuren ermittelt, deren Gehalte titrimetrisch bestimmt werden. Alle benutzten Geräte sind zunächst mit Schwefelsäure, dann erst mit Wasser zu reinigen.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 28—30 (1960). Chem. Inst. A, Univ. Oslo, Blindern (Norwegen). R. ELLMER

Eine fluorimetrische Methode zur quantitativen Selenbestimmung, die es erlaubt, Selenmengen bis herab zu 0,02 µg zu erfassen, beschreibt J. H. WATKINSON[1]. Der Verf. mißt die Fluorescenzstrahlung bei 580 nm des mit 3,3'-Diaminobenzidin hergestellten und mit Toluol extrahierten Selenadiazol. Eine detaillierte Arbeitsvorschrift wird mitgeteilt. In einer Tabelle sind die nach dieser Methode ermittelten Selenkonzentrationen in verschiedenen Pflanzenproben aufgeführt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 981—983 (1960). Rukuhia Soil Res. Stat., Dep. Agric., Hamilton (Neuseeland). F. ROSENDAHL

Die quantitative Trennung des Tellurs(IV) von Uran(VI) ist nach L. Wish[1] aus phosphorsaurer Lösung an einem Anionenaustauscher möglich und mit Radionukliden erprobt worden. Dowex 2×8 in Cl-Form wird in einer Schicht von $0{,}2 \times 15$ cm in einer früher beschriebenen Säule[2] angewendet. Die Lösung der beiden Elemente in konz. Säure wird auf die Säule gebracht, die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt 0,25 ml/min. Mit 3—5 ml einer Mischung aus 45 n Phosphorsäure und absol. Äthanol, die an Phosphorsäure 1 n ist, wird der Austauscher in die Phosphatform gebracht. Dann wird mit etwa 25 ml 1 n Phosphorsäure das Tellur eluiert. Danach wird der Austauscher durch Behandlung mit Äthanol, das mit gasförmigem Chlorwasserstoff gesättigt ist, in die Chloridform zurückverwandelt und das Uran durch 8 ml einer Mischung aus 0,1 n Salzsäure und 0,06 n Flußsäure eluiert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 920—922 (1960). U.S. Naval Radiological Defence Lab., San Francisco (USA). — [2] Wish, L.: Analyt. Chemistry **31**, 326 (1959); vgl. diese Z. **171**, 360 (1959/60). R. Klement

Zur Bestimmung von Chlorid und Jodid nebeneinander hat A. de Sousa[1] die ÄDTA-Methode von Flaschka und Mitarb.[2] mit Erfolg verwenden können. Der Verf. hat für die neue Methode auch die Arbeitsweise von J. Bekh[3] teilweise verwendet. Die Genauigkeit der Analyse von Chlorid-Jodid-Gemischen vom Gewichtsverhältnis 50:1 bis 1:50 beträgt 1%. — *Ausführung.* Man fällt zunächst in 2 Bechergläsern aus 2 aliquoten Teilen der Probelösung die Silberhalogenide, wäscht beide Fällungen mit 0,1%iger Silbernitratlösung und anschließend je 2 mal mit 1%iger Salpetersäure und verwendet die eine der Fällungen zur Gesamthalogenbestimmung. Die zweite 0,6—0,8 g schwere Fällung wird 30 min lang auf dem Dampfbad mit 60 ml konz. Schwefelsäure und 4 g Kaliumdichromat behandelt. Das gebildete Chlor wird mit einem durchgeleiteten Luftstrom entfernt. Nach Verdünnen auf 500 ml wird filtriert und im Filtrat das Jodat mit konz. Natriumsulfitlösung reduziert bis SO_2-Geruch auftritt (ein Sulfitüberschuß muß vermieden werden, weil sonst auch Silberjodid reduziert wird). Das Silberjodid wird abfiltriert und wie oben gewaschen. Jetzt werden die Silberhalogenidfällungen zur Gesamthalogenbestimmung in einem und das Silberjodid in einem anderen Becherglas mit einem Überschuß 0,1 m $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung (siehe unten) erwärmt, bis eine klare Lösung erhalten wird. Man gibt Murexid-Indicator (gesätt. wäßrige Lösung) zu und titriert die freigesetzten Nickelionen in jedem der beiden Bechergläser mit 0,1 m bzw. bei Mikromengen mit 0,001 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbwechsel von Gelb nach Purpur. Die Differenz in Milliliter der beiden Titrationen multipliziert mit dem Faktor 7,0914 ergibt die Milligramm Cl und die Milliliter ÄDTA-Lösung, die zur AgJ-Titration verbraucht wurden, multipliziert mit 23,384 ergibt die Milligramm J, wenn gleiche aliquote Teile verwendet wurden. — *Herstellung der 0,1 m $K_2[Ni(CN)_4]$-Lösung.* Man titriert 0,1 Mol $NiSO_4$ in 500 ml Wasser in ammoniakalischer Lösung mit 1 n Kaliumcyanidlösung, bis Murexid den Farbwechsel Gelb nach Purpur zeigt und verdünnt auf 1 Liter.

[1] Chemist-Analyst **49**, 45 (1960). Fac. Sci., Univ. Lissabon (Portugal). — [2] Flaschka, H.: Mikrochem. ver. Mikrochim. Acta **40**, 21 (1952); vgl. diese Z. **143**, 203 (1954). — Flaschka, H., u. F. Huditz: diese Z. **137**, 104 (1952). — [3] Chem. Ztg. **39**, 405 (1915); vgl. diese Z. **55**, 56 (1916). Klaus Brodersen

Die Struktur des Dijodpentoxyds untersuchen C. Duval und J. Lecomte[1] an Hand des IR-Spektrums. Aus der Lage der Banden, den Symmetriebetrachtungen und aus dem Vergleich mit bekannten Verbindungen ähnlicher Struktur (Pyrophosphat, Dichromat u. a.) teilen Verff. dem Dijodpentoxyd die Struktur $JO_2—O—JO_2$

zu; demnach enthält es ein Sauerstoffbrückenatom zwischen den beiden JO_2-Gruppen. Die früher diskutierte Strukturformel $JO_2—JO_3$ ist nach den IR-Spektren ausgeschlossen. Die Messungen wurden mit getrocknetem Dijodpentoxyd direkt und in einer Nujol-Aufschlämmung durchgeführt.

[1] Recueil Trav. chim. Pays-Bas **79**, 523—530 (1960). Lab. Recherches microanalyt. Ecole Nat. Supérieure de Chimie und Lab. Recherches Physiques Sorbonne, Paris (Frankreich). H. Specker

Eine radiometrische Bestimmungsmethode für Jodid neben Chlorid und Bromid gründen M. D. Moračevskaja und B. V. Pticyn[1] auf den äußerst schnell verlaufenden Isotopenaustausch zwischen Jod und Jodionen. Verff. verwenden das Isotop ^{131}J in Form des NaJ* und bestimmen nach Gleichgewichtseinstellung die Aktivität des freien Jods und der Jodionen, welche sie durch Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff voneinander trennen: 5 ml der Probelösung (0,001—0,02 n an J^-) werden mit 5 ml einer Jod/Jodidlösung bekannter Zusammensetzung (etwa 0,01 n an J_2 und KJ) und 0,3—1,0 ml der NaJ*-Lösung (die Konzentration wird so gewählt, daß etwa $2—5 \cdot 10^3$ Impulse/ml gezählt werden) versetzt und geschüttelt. Nach etwa 5 min wird das freie Jod mit 5 ml Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und (gegebenenfalls nach Verdünnung) die Aktivität der Lösung bestimmt. Die Aktivität der wäßrigen Phase wird ebenfalls gemessen. Aus den gemessenen Aktivitäten läßt sich die Jodidkonzentration in der Probe berechnen. Es läßt sich nach dieser Methode Jodid (0,001—0,02 n) mit einem Fehler von $\pm 3—4\%$ noch neben der hundertfachen Menge Chlorid und/oder Bromid bestimmen.

[1] Zavodskaja Laborat. **26**, 269—271 (1960) [Russisch]. Technol.-Inst. f. Lebensmittelindustrie, Leningrad (UdSSR). H. Wunderlich

Auf der polarographischen Reduzierbarkeit des Mangankomplexes mit Äthylendiamindi-(o-hydroxyphenylessigsäure) [ÄDDHPE] haben R. F. Sympson und V. E. Caldwell[1] eine Methode zur *polarographischen Mangan(II)-Bestimmung* aufgebaut. — *Arbeitsvorschrift.* Eine Probe mit 5—25 mg Mn in 20—40 ml wird mit 10 ml 0,5 m ÄDDHPE-Lösung (hergestellt durch Auflösen von 18 g in 100 ml 2 n Natronlauge und Filtration), 5 ml 2 m Natriumacetatlösung und 1 g Pb_3O_4 10 min kräftig durchgerührt, dann wird das Bleioxyd abfiltriert, viermal mit 10 ml 0,15 n Natronlauge nachgewaschen, Filtrat und Waschlösung vereinigt und auf 100 ml aufgefüllt. Ein aliquoter Teil wird nach Belüften mit Stickstoff von —0,20 bis —0,45 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode polarographiert ($t = 5{,}84$ sec, $m = 1{,}253$ mg/sec bei offenem Stromkreis und 25 ± 0,5° C). Die Diffusionsstromhöhe bei —0,40 V wird um den Grundstrom korrigiert und mit Eichpolarogrammen ausgewertet. Die Stromhöhe ist im Bereich $0{,}5—4{,}0 \cdot 10^{-3}$ m Lösungen dem Gehalt linear proportional. Die Tropfelektrode darf erst nach Behandeln mit Stickstoff eingesetzt werden, der p_H-Wert soll zwischen 12,2 und 12,8 liegen, die ÄDDHPE-Konzentration muß konstant gehalten werden. Der Fehler der Analyse liegt bei 1,1%. Von Pb, Al, Zn, Cd, Cu^{II}, Ni, Co^{II}, Fe^{II}, Cr^{III}, Mg, Ca, Sr und Ba hat nur Co^{II} einen Einfluß auf das Polarogramm, wenn sein Gehalt 1% der Mn-Konzentration übersteigt.

[1] Chemist-Analyst **49**, 19—20 (1960). Dep. Chem., Ohio Univ., Athens, Ohio (USA). K. Cruse

Die Trennung eines Gemisches von kleinen Mengen (etwa 0,2 µg/50 mµl) Mangan, Technetium, Rhenium, Ruthenium und Molybdän für den qualitativen Nachweis haben F. Jasim, R. J. Magee und C. L. Wilson[1] ausgearbeitet.

Ferner werden *halbquantitative Bestimmungsmethoden für kleine Mengen Tc, Re und Mo* mitgeteilt. Solche Gemische fallen bei radioaktiven Bestrahlungsversuchen an. — *Ausführung.* 50—100 mμl der Probelösung versetzt man mit dem halben Volumen 10%iger Natronlauge und kocht 5 min. Um Tc, Re und Mo in die höchste Wertigkeitsstufe überzuführen, setzt man Wasserstoffperoxydlösung hinzu. Andererseits muß Permanganat und Perruthenat durch Zusatz von Äthanol reduziert werden. Die Fällung zentrifugiert man und wäscht mit 50 mμl Wasser. Man säuert die Lösung mit 2 n Salzsäure schwach an, fällt mit 70 mμl einer 2%igen Lösung von Oxin in 4 n Essigsäure, wobei Molybdän ausfällt, erhitzt 5 min und zentrifugiert. Die Lösung mischt man mit dem gleichen Volumen einer gesättigten wäßrigen Kaliumxanthogenatlösung, gibt 80 mμl CCl_4 oder $CHCl_3$ hinzu und zentrifugiert. Färbt sich die untere Schicht purpurrot, so liegt Tc vor. In der oberen Schicht weist man Re nach, indem man das gleiche Volumen einer gesättigten, alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim und einen Überschuß einer 25%igen Zinn(II)-chloridlösung in 10 n Salzsäure zugibt. Bei Gegenwart von Re tritt eine rotorange Färbung auf. Man kann auch ein gleiches Volumen 20%iger KSCN-Lösung und einen geringen Überschuß einer 10—15%igen $SnCl_2$-Lösung in Salzsäure (1 : 1) zugeben, wobei eine orange bis gelbe Färbung auftritt. — Den orangegelben Niederschlag von Molybdänoxinat löst man in Salzsäure, gibt das gleiche Volumen Kaliumxanthogenatlösung und 50 mμl CCl_4 hinzu und zentrifugiert. Eine Purpurrotfärbung der organischen Schicht zeigt Mo an. Man kann auch die Lösung mit 60 mμl KSCN-Lösung versetzen und das halbe Volumen $SnCl_2$-Lösung zugeben, wobei sich die Lösung violett bis purpur färbt. — Den Rückstand der Natronlaugefällung löst man in möglichst wenig 4 n Salzsäure, erhitzt und gibt das gleiche Volumen Ammoniumsulfidlösung hinzu. Man kocht 3 min, zentrifugiert und wäscht. 50 mμl der Lösung versetzt man mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure oder 2 n Salpetersäure, 20 mμl 1%iger Silbernitratlösung und 50 mμl gesätt. $K_2S_2O_8$-Lösung und erhitzt 2 min auf 60° C. Bei Gegenwart von Mangan entsteht eine rosa Färbung. Man kann auch zu 50 mμl der Probelösung auf einem Filtrierpapier das doppelte Volumen 10%iger Natronlauge und einen Überschuß Benzidinlösung (0,05 g in 100 ml 10%iger Essigsäure) geben, wobei Blaufärbung auftritt. — Den Rückstand der Ammoniumsulfidfällung löst man in möglichst wenig 2 n Salpetersäure, zentrifugiert und weist in der Lösung Ru nach. Dazu versetzt man sie mit dem gleichen Volumen 20%iger KSCN-Lösung, erhitzt 5 min auf 95° C und gibt so viel Salzsäure hinzu, daß die Lösung etwa 3 n daran wird, worauf eine blauviolette Färbung entsteht, die sich mit Methylisobutylketon extrahieren läßt. Man kann auch die Probelösung mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure mischen, das halbe Volumen 10%iger Thioharnstofflösung zugeben und 2 min auf 80° C erhitzen, wobei Blaufärbung auftritt. — Für die *halbquantitative Bestimmung der Elemente Tc, Re und Mo* werden die Niederschläge in konischen Gläsern zentrifugiert und die Niederschlagsmengen unter dem Mikroskop mit Eichproben verglichen. Als Fällungsformen eignen sich: Molybdänoxinat, Tetraphenylarsoniumperrhenat oder Re_2S_7 und Tetraphenylarsoniumpertechnetat.

[1] Talanta (London) **4**, 17—24 (1960). Dpt. of Chemistry, The Queen's Univ., Belfast (Nord-Irland). G. Denk

Eisen. *Ein neues Verfahren zur spektralphotometrischen Bestimmung von Eisen* beschreiben H. K. L. Gupta und N. C. Sogani[1]. Eisen(III)-ionen bilden mit *3-Hydroxy-1-p-sulfonatophenyl-3-phenyltriazin* einen wasserlöslichen Chelatkomplex, dessen Absorptionsmaximum bei 520 nm (p_H 5,1) bzw. 650 nm (p_H 2,7) liegt. Letzteres Maximum ist zur quantitativen Bestimmung geeignet. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 1—20 ppm Eisen erfüllt. Der molare Extink-

tionskoeffizient beträgt $4{,}47 \cdot 10^3$. Die Empfindlichkeit der Reaktion wurde zu 1 : 5000000 bestimmt. Die Erfassungsgrenze im Tüpfeltest beträgt 0,1 µg Eisen. Die Bestimmung wird nur durch Cr^{3+} (> 20 ppm) oder MoO_4^{2-} (> 50 ppm) gestört. Für mehrere Kationen werden Toleranzgrenzen gegeben. Fluorid, Phosphat, Citrat, Tartrat, Oxalat und Cyanid maskieren die Farbreaktion. Zur Eisenbestimmung wird der p_H-Wert mit 10%iger Salzsäure und 10%iger Na-Acetatlösung auf 2,7 eingestellt und nach Zugabe von 10 ml wäßriger, 0,4%iger Reagenslösung das Volumen mit Wasser auf 50 ml ergänzt. Die Absorption wird gegen Wasser als Bezugslösung bei 650 nm gemessen.

[1] J. Indian chem. Soc. **37**, 97—100 (1960). Chem. Dep., Government College, Ajmer (Indien). H. Zimmer

Die maßanalytische Bestimmung kleiner Mengen Eisen neben Calcium, Mangan, Kupfer, Kobalt und Phosphat (z. B. in *Futtermitteln*) läßt sich nach V. P. Hirsjärvi, B. Salovius und M. Uosukainen[1] durch Titration mit einer 0,005 n *Kaliumdichromatlösung gegen Diphenylamin-p-sulfonsäure* als Indicator durchführen. 1 mg Eisen kann in einer Lösung, die 1,5 n an Schwefelsäure und höchstens 0,1 n an Phosphorsäure ist, neben je 1 mg Cu, Co, Mn und 80 mg Ca mit befriedigender Genauigkeit titriert werden. Der Indicator wird als 0,005 m Lösung des Natriumsalzes der Diphenylamin-p-sulfonsäure verwendet; während der Titration, die bei annähernd 20° C durchgeführt werden soll, wird kräftig gerührt, gegen Ende werden nur Bruchteile eines Tropfens zugegeben. Weniger geeignet als Indicatoren sind N-Phenylanthranilsäure, o-Phenanthrolinhydrochlorid und α,α′-Dipyridyl, doch sind die beiden letzteren bei der Rücktitration mit Mohrschem Salz brauchbar. Dreiwertiges Eisen wird durch einen Cadmiumreduktor reduziert, wobei allerdings das Analysenergebnis durch die Reduktionszeit beeinflußt wird. Am günstigsten erwiesen sich 2,5—3 min für die gesamte Operation einschließlich des Nachwaschens.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 220—230. Staatl. agrikulturchem. Lab., Helsinki (Finnland). G. Denk

Die vorstehende Methode der Eisenbestimmung durch Titration mit Kaliumdichromatlösung haben B. Salovius, V. P. Hirsjärvi und M. Uosukainen[1] durch Verwendung von *N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonsäure* als Indicator verbessern können. 0,5—4 mg Eisen(II) können nunmehr in 0,25 n bis 1 n schwefelsauren Lösungen, die 1 mg Kupfer, Kobalt und Mangan sowie 80 mg Calcium enthalten, auch neben Phosphorsäure (bis zu 0,65 n) bestimmt werden. Zur Bestimmung der Indicatorkorrektur soll man gleiche Eisenmengen und Lösungsvolumina wie bei den Proben verwenden. Die Einzelheiten des verbesserten Verfahrens sind im Original sehr ausführlich beschrieben und entsprechen der alten Methode[1].

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 357—365. Staatl. agr. chem. Lab., Helsinki (Finnland). Klaus Brodersen

Die volumetrische Bestimmung von Eisen(II)-cyaniden in Gegenwart von anderen Cyaniden und Rhodaniden behandeln S. Arribas-Jimeno und B. Losa-Martin[1]. Für ihre Untersuchungen stellen sie sich als Modellsubstanzen Verbindungen her, die durch Fällung von Eisen(II)-cyanid mit Ammoniummolybdat entstehen. Dabei bildet sich in schwach saurer Lösung (p_H 3,7) eine gelbe, in salzsaurem Milieu eine rote Verbindung. Für die Volumetrie sind beide gleich gut geeignet. — Die volumetrische Bestimmung erfolgt 1. durch Auflösen in Natriumhydrogencarbonatlösung, Zugabe eines Jodüberschusses und Rücktitration mit Natriumarsenit unter Verwendung von Stärke als Indicator; 2. durch Auflösen in schwefelsaurem Medium mit einem Überschuß eines Oxydationsmittels (Kaliumdichromat,

Kaliumpermanganat oder Cer(IV)-sulfat) und Rücktitration des Überschusses mit Mohrscher Lösung. — Bei der Rücktitration von Cer(IV)-sulfat wird Ferroin als Indicator genommen, bei Kaliumpermanganat ist in verd. Lösung mit oder ohne Ferroin zu arbeiten. Bei Kaliumdichromat dient Barium-Diphenylaminsulfonat als Indicator.

[1] Inform. Quím. analít. **14**, 31—33 (1960). Univ. Oviedo (Spanien).
IRMGARD PFITZER

Komplexometrische Bestimmung von Eisen und Aluminium sowie Kupfer und Zink. F. BERMEJO-MARTÍNEZ, M. PAZ CASTRO und R. REY-MENDOZA[1] schlagen vor, zur Bestimmung von Fe, Al, Cu und Zn zunächst bei p_H 11—12 mit 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure (Dinatriumsalz) eine gemeinsame Bestimmung durchzuführen und dann mit ÄGTA (Äthylenglykol-bis[β-aminoäthyläther]-N,N′-tetraessigsäure, Dinatriumsalz) unter denselben Bedingungen die Bestimmung von Cu und Zn auszuführen. Die Differenz ergibt die Summe von Fe und Al. Man gibt jeweils einen Überschuß an 0,01 m Komplexonlösung zu und titriert den Überschuß mit 0,01 m $CaCl_2$-Lösung zurück. Der p_H-Wert, der mit Ammoniak eingestellt wird, muß auch während der Titration kontrolliert werden. Die Bestimmung erfolgt mit Murexid als Indicator und ist laut tabellarischer Zusammenstellung mit sehr guter Genauigkeit nur bei Mikromengen durchzuführen.

[1] Inform. Quím. analít. **14**, 34—37 (1960). Fac. Ciencias. Santiago de Compostela (Spanien).
IRMGARD PFITZER

Den Einfluß dritter Partner bei der spektrochemischen Lösungsanalyse in dem System Eisen, Nickel, Chrom und Titan bestimmen G. BAUDIN und M. VO-DINH[1]. Dazu werden folgende Versuchsreihen durchgeführt: Zu einer konstanten Chromlösung gibt man in der ersten Meßreihe einen konstanten Nickelwert (1500 μg/ml) und variiert die Konzentration des Eisens. Dabei steigt die Intensität der Cr-I-Linie (3053 Å) linear mit dem Eisengehalt an. In der zweiten und dritten Meßreihe ist bei gleichem Chromgehalt wie in der ersten Reihe der Nickelgehalt auf 2500 bzw. 4000 μgNi/ml erhöht; der Eisengehalt wird wiederum variiert. Man erhält so drei Geraden, die genau parallel verlaufen. Dasselbe Ergebnis zeigt das System Nickel (konstant), Chrom (1500, 2500 u. 4000 μg/ml) und Variation des Eisengehaltes. Auch diese drei Geraden (NiI 2943 Å) verlaufen parallel. Aus dieser überraschenden Additivität schließen die Verff., daß ähnliche Elemente auf Grund ähnlicher Elektronenkonfiguration gleiche Einflüsse auf die Intensität einer Linie ausüben. Beim Ersatz von Eisen durch Titan in den oben angeführten Systemen stimmen die berechneten und experimentell ermittelten Intensitäten der CrI-Linie gut überein.

[1] C. R. Acad. Sci. **250**, 1818—1820 (1960). Centre d'Études nucléaires de Grenoble (Frankreich).
H. SPECKER

Kobalt. *Zur elektrolytischen Abscheidung von Kobalt* verwenden S. YOKOSUKA und H. MORIKAWA[1] die Elektrolyse in einer Natriumpyrophosphat-Ammoniak- oder Ammoniumcarbonat-Ammoniaklösung, da eine Kobaltoxydabscheidung unter diesen Bedingungen weitgehend unterdrückt wird. — *Vorschrift.* 1 g Co (als Sulfat) wird mit einer Stromdichte von 0,25 A/dm² bei 45—60° C 20 Std elektrolysiert in einer Lösung, die aus 10 g Ammoniumsulfat, 10 g Natriumpyrophosphat oder Ammoniumcarbonat und genügend Ammoniaklösung bis zur Auflösung der Fällung hergestellt ist und bis zu 5 ml Ammoniaklösung im Überschuß enthält. Co läßt sich unter diesen Bedingungen auf 0,01% genau bestimmen. Der Einfluß von Begleitelementen und Platin wird erörtert.

[1] Jap. Analyst **9**, 340—344 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Bessi Mine Office, Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Japan).
K. CRUSE

Zur polarographischen Bestimmung von Kobalt neben Kupfer, Nickel und Zink wird Kobalt nach G. Nakagawa und T. Nomura[1] am besten mit Bleioxyd in einer ÄDTA-haltigen Leitsalzlösung oxydiert, so daß der Co^{III}-ÄDTA-Komplex polarographisch reduziert werden kann. Beste Co-Stufen werden erhalten, wenn die ÄDTA-Konzentration zwischen 0,04 und 0,06 m, der p_H-Wert zwischen 8 und 9 liegt, und wenn je 100 ml Leitsalzlösung (Natriumacetatlösung) 25 ml gesätt. Boraxlösung zugesetzt sind. Gelöster Sauerstoff muß entfernt werden. Die Höhe der Diffusionsstufe ist p_H-abhängig und beim p_H-Wert 9 bei Gehalten von 0,2 bis $3 \cdot 10^{-3}$ m der Konzentration streng linear proportional. Auch durch Mangan wird das Ergebnis nicht beeinflußt. Eisen, Chrom und große Gehalte an Sulfat dürfen nicht anwesend sein.

[1] Jap. Analyst **9**, 91—95 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nagoya Institute of Technology. K. Cruse

D. Salyer und T. R. Sweet[1] untersuchen den *Fällungsgrad von Kaliumnitritokobaltat(III)* bei verschiedenen Volumina, Kobaltkonzentrationen, Temperaturen und Konzentrationen der Reaktionspartner, eventuell bei Gegenwart anderer Substanzen, mit Hilfe von Radiokobalt. Bei Verwendung von Radiokobalt als Tracer kann die Menge des in einer gegebenen Zeit unausgefällten Kobalts durch Messung der Aktivität eines Teils der überstehenden Lösung bestimmt werden. Verff. filtrieren den Niederschlag nach 30minütigem, 1-, 2-, 4-, 8-, 16-, 20- und 24stündigem Stehenlassen ab und geben jeweils zu einer Probe des Filtrates wenige Milliliter einer stark sauren Natriumdichromat- oder Kaliumpermanganatlösung, verdünnen die Lösung auf 100 ml und zählen sie. Es zeigt sich, daß mit steigendem Volumen und abnehmender Co-Konzentration der Fällungsgrad sinkt. Für ein Volumen von 600 ml war die Fällung bei 20° C nach 8 Std quantitativ, bei 35° C nach 24 Std 96,5%ig und bei 50° C nach 24 Std 80%ig. Bei Verwendung von 1,5 g-Proben konnte über Nacht eine quantitative Fällung erzielt werden. Große Mengen von Nickel, Kupfer, Zink, Cadmium, Tartrat, Fluorid, Chlorid und Na^+ beeinflussen den Fällungsgrad nicht. — Verff. ändern die von S. Kallmann[2] angegebene Modifikation der üblichen Standardausführung[3] wie folgt ab: Aus einer Probe, die höchstens 0,5 g Kobalt enthält, werden die oxydierenden Bestandteile und freie Mineralsäuren durch Eindampfen zur Trockne entfernt, dann wird nach Kallmann Tartrat oder Fluorid zugefügt, danach Essigsäure und erhitzt. Man verwendet mindestens 20 g Kaliumnitrit und darüber hinaus zusätzlich 1 g/ml Lösung. Das Gesamtvolumen des Reaktionsgemisches sei 200 ml. Bei 2 Std Stehenlassen bei 20° C erfolgt quantitative Fällung.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 548—550 (1960). McPherson Chem. Lab., Ohio State Univ., Columbus, Ohio (USA). — [2] Analyt. Chemistry **22**, 1519 (1950); vgl. diese Z. **136**, 216 (1952). — [3] Furman, N. H., ed.: Scott's Standard Methods of Chemical Analysis, 5th ed., Vol. I, p. 312, Van Nostrand, New York 1939.
Liselott Johannsen

V. D. Anand[1] beschreibt ein *Verfahren zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Kobalt als Wolframat.* Der Niederschlag von der Zusammensetzung $CoWO_4 \cdot 2H_2O$ fällt quantitativ aus einer Lösung, die 50% (v/v) Methanol enthält und deren p_H-Wert möglichst genau 8,0 beträgt (bei p_H 7,5 und darunter werden zu hohe, bei $p_H > 8{,}5$ zu niedrige Resultate erhalten). Nach 3stündigem Trocknen bei 125° C hat der Niederschlag die Zusammensetzung $CoWO_4$; längeres Trocknen oder erhöhte Trockentemperatur bewirken Gewichtsabnahme. — *Ausführung.* Man versetzt 20—25 ml der 50—250 mg Co enthaltenden Lösung mit einem mäßigen Überschuß an 0,5 m Natriumwolframatlösung (5 mg W auf 1 mg Co), fügt das gleiche Volumen Methanol zu und bringt mit einigen Tropfen 1 n Salzsäure auf

p_H 8,0. Nach einstündigem Stehen filtriert man in einen Filtertiegel, wäscht mit 50%igem Methanol, trocknet 3 Std bei 125° C und wägt. Die Analysenfehler sind meist kleiner als 1%. Man kann die Bestimmung auch so ausführen, daß man mit einer gemessenen, überschüssigen Menge Natriumwolframatlösung fällt, filtriert, und den Wolframatüberschuß im Filtrat bestimmt.

[1] Ann. Chimica (Roma) **50**, 432—438 (1960). Banaras Hindu Univ. Vanarasi-5 (Indien). A. KURTENACKER

G. S. DESHMUKH, V. D. ANAND und A. K. VISHWANATH[1] teilen mit, daß Kobalt auch konduktometrisch als Wolframat und als Selenit bestimmt werden kann. Mit guten Ergebnissen können ausgeführt werden Titrationen von 0,001—0,02 m $CoCl_2$-Lösung mit 0,05—0,5 m Na_2WO_4-Lösung sowie umgekehrt von 0,001 bis 0,01 m Na_2WO_4-Lösung mit 0,1 m $CoCl_2$-Lösung, außerdem Titrationen von 0,002—0,02 m $CoCl_2$-Lösung mit 0,2—0,46 m Na_2SO_3-Lösung. Die umgekehrte Titration ist im letzten Fall nicht möglich. Die Äquivalenzpunkte entsprechen einem Molverhältnis 1 : 1 der reagierenden Stoffe. — Die Titrationen werden bei 25° ± 0,5° C in Lösungen ausgeführt, die am Schluß der Bestimmung 50% Äthanol oder Methanol enthalten. Die zu titrierende Lösung hat ein Volumen von 40 ml (ohne den Alkoholzusatz), die konzentriertere Maßlösung fließt aus einer Mikrobürette zu. Während der Titration wird magnetisch gerührt. Nach jedem Zusatz wird die Leitfähigkeit in üblicher Weise bestimmt. Der Äquivalenzpunkt ergibt sich bei graphischer Auswertung scharf als Schnittpunkt zweier Geraden.

[1] Ann. Chimica (Roma) **50**, 439—444 (1960). Banaras Hindu Univ., Vanarasi-5 (Indien). A. KURTENACKER

Über Bedingungen bei der Fällung von Nickel mit Dimethylglyoxim in Anwesenheit von Kobalt berichtet M. V. KOROTUN[1]. Versuche, das Nickel aus schwach essigsaurer Lösung, ammoniakalischer Lösung und ammoniakalischer Lösung mit vorheriger Oxydation von Co^{II} zu Co^{III} zu fällen, brachten folgende Ergebnisse: 1. Bei der Fällung von Nickel mit Dimethylglyoxim in Anwesenheit von Kobalt (Ni : Co $\leqslant$ 1 : 200) ist die ungleiche Reaktionsgeschwindigkeit der Nickel- und Kobaltionen mit Dimethylglyoxim für die Störungen maßgebend. — 2. Am besten ist die Fällung von Nickel bei p_H 5 (Puffer CH_3COONa + HCl), mit einem 5 bis 10maligen Überschuß von Dimethylglyoxim, gerechnet auf die Nickelmenge. Bei größerem Überschuß erfolgt eine Verunreinigung mit Kobalt. — 3. Bei der Nickelfällung nach der Oxydation von Co^{II} zu Co^{III} wird der Nickelniederschlag mit Kobalthydroxyd verunreinigt.

[1] Ukrain. chim. Ž. **26**, 377—380 (1960) [Russisch]. Staatsuniv. Černovic.
O. GAUTSCH

0,5 bis 15 ppm Ruthenium in 1- bis 2 g-Proben lassen sich *spektralphotometrisch* mit *1,4-Diphenylthiosemicarbazid* als Reagens nach Destillation als Tetroxyd und Chloroformextraktion neben Osmium bestimmen, berichten T. HARA und E. B. SANDELL[1]. Die Verff. haben ihre neue Methode mit Erfolg auf die *Rutheniumbestimmung in Eisen- und Silicat-Meteoriten* angewandt. — *Ausführung.* 1. *Eisenmeteorite.* Man löst 1 g der Probe in 40 ml Salzsäure (1 : 3), setzt nach dem Abkühlen 10 ml konz. Schwefelsäure zu, dampft bis zur Nebelbildung ein, läßt 20 min lang weiter nebeln, setzt nach dem Abkühlen 35 ml Wasser zu, erwärmt zur Lösung des Eisensulfates, filtriert durch einen Tiegel, dessen Boden mit 50 mg Aluminiumoxidpulver bedeckt ist, und wäscht mit wenig Wasser nach. Die erhaltene klare Lösung wird durch Eindampfen konzentriert und in das anfänglich benutzte Becherglas zurückgegeben. Das im Tiegel befindliche Al_2O_3 wird mit 0,5 g Natriumperoxid in einem Nickeltiegel 20—30 min lang auf Rotglut erhitzt. Die

abgekühlte Schmelze wird in 10 ml Wasser gelöst, unter Kühlung in Eiswasser mit einem Überschuß verd. Schwefelsäure versetzt, und diese Lösung mit dem obengenannten Filtrat zusammen auf 40 ml eingedampft. Mit Hilfe von 10 ml Wasser bringt man die vereinigten Lösungen (40 ml) in eine Destillationsapparatur, oxydiert das Eisen mit Kaliumpermanganat, fügt 1 g Kaliumwismutat zu und destilliert sofort 5 min lang im Luftstrom von 2 Blasen/sec. Als Absorptionslösung dienen 40 ml 0,1%ige Zinn(II)-chloridlösung in 6 n Salzsäure. Zur Sicherheit füllt man den Blasenzähler noch mit 10 ml der Zinn(II)-lösung. Die Apparatur wird mit 30 ml 6 n Salzsäure gespült, die beiden Absorptionslösungen (zusammen 50 ml) und die 30 ml Waschsäure werden in einem Erlenmeyer-Kolben mit 3 ml gesätt. methanolischer Reagenslösung 12 min lang auf 100° C erhitzt und nach dem Abkühlen mit 20 ml 6 n Salzsäure versetzt. Man extrahiert nun die etwa 100 ml Gesamtlösung 1 min lang mit 5 ml Chloroform und photometriert in 1 cm-Zellen bei 560 nm. — 2. *Silicat-Meteorite.* Hier werden 2—2,5 g Probe mit Schwefelsäure abgeraucht, das unlösliche Material wird abfiltriert und mit 5 g Natriumperoxid im Nickeltiegel aufgeschlossen. Die weitere Arbeitsvorschrift entspricht der obengenannten.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **23**, 65—71 (1960). School Chemistry, Univ. Minnesota, Minneapolis, Minn. (USA). KLAUS BRODERSEN

Zur coulometrischen Titration von Platin(IV) hat A. J. BARD[1] eine Methode mit elektrolytischer Entwicklung von Zinn(II) in saurer Bromidlösung angegeben, durch welches das Platin zum zweiwertigen Zustand reduziert wird. Sowohl diese Reduktion als auch die anschließende Oxydation mit elektrolytisch erzeugtem Brom dient — mit potentiometrischer oder photometrischer Endpunktanzeige — zur Pt-Bestimmung. Gearbeitet wird in 2—4 m Natriumbromidlösung mit Zinntetrachlorid (0,2 m) und Salzsäure (0,3 m) bei 10—84 mA/cm² an einer Goldelektrode (Zinnreduktion) und einer 1 × 1 cm großen Platinanode zur Bromerzeugung[2]. Die Stromausbeute für Zinn liegt dann bei 99,5—99,9%. Die Lösung muß von Sauerstoff befreit sein. 2—13 mg Platin sind mit einem Fehler von ± 0,5% bestimmbar. Pd und Rh werden offenbar wegen zu geringer Reaktionsgeschwindigkeit nicht merklich mitreduziert. Durch Ir wird Brom erzeugt, welches durch 15 min langes Kochen entfernt werden kann, wenn die Zinnzugabe erst anschließend erfolgt. Der Fehler steigt dann jedoch auf 1—2%. Os und Ru in den höheren Wertigkeitsstufen beeinflussen das Ergebnis erheblich, können aber durch Verflüchtigung entfernt werden. Cu, Fe und Au stören.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 623—625 (1960). Univ. of Texas, Austin, Tex. (USA). — [2] BARD, A. J., u. J. J. LINGANE: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **20**, 463 (1959); vgl. diese Z. **173**, 155 (1960). K. CRUSE

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Eine automatische Schnellverbrennungsapparatur für die Elementaranalyse hat F. VOJTĚCH[1] entwickelt. Die Apparatur, deren Aufbau an Hand mehrerer Schaltskizzen und Photographien erläutert wird, hat den Vorzug, daß die einzelnen beweglichen Verbrennungsöfen je nach dem gewünschten Zweck beliebig miteinander kombiniert werden können. Die Konstruktion ist einfach und besteht nur aus im Handel leicht erhältlichen Teilen. Es können Halbmikro- und Mikroverbrennungen aller Arten von festen und flüssigen Proben durchgeführt werden.

Eine automatische Mikroverbrennung dauert 15—20 min, bei der Schnellverbrennung an aktiven Katalysatoren erniedrigt sich der Zeitbedarf auf 3—5 min, wobei allerdings der Verbrennungsvorgang in kritischen Augenblicken vom Analytiker reguliert werden muß. Das Gerät ist bisher nur für die C- und H-Mikrobestimmung geprüft worden. Es ist aber nach Meinung des Verf. ohne weiteres auch für die Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogenen nach den Verbrennungsverfahren im Sauerstoffstrom geeignet sowie auch zur Bestimmung etwa vorhandener Metalle im Verbrennungsrückstand.

[1] Chem. Průmysl **10**, 135—139 (1960) [Tschechisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví (ČSSR). A. Kurtenacker

Mikromengen Bor in organischen Borverbindungen bestimmen S. K. Yasuda und R. N. Rogers[1] nach einem Schöniger-Aufschluß[2] durch coulometrische Titration der komplexen Mannitborsäure. — *Arbeitsweise.* Nichtflüchtige, feste Substanzen, die etwa 0,5—1 mg Bor enthalten, werden auf Filtrierpapier (Whatman Nr. 42), das nach W. Schöniger[2] zugeschnitten ist, eingewogen. Zusammen mit 10 mg Puderzucker wird die Probe in Filtrierpapier eingewickelt und in den Halter aus Platingaze eines 300 ml-Schöniger-Aufschlußgefäßes gut befestigt. Das Gefäß ist innen mit einem Film von Beckman Desicote bedeckt, um die Zahl der Spülungen zu verringern. Nach Zugabe von 10 ml Wasser als Absorptionsflüssigkeit wird die Probe in einer O_2-Atmosphäre verbrannt. Daran anschließend schüttelt man um und kühlt den Kolben in einem Eisbad. Bei Anwesenheit von Chlor gibt man vor dem Aufschluß einige Tropfen 30%iges Wasserstoffperoxid zur Absorptionsflüssigkeit, dessen Überschuß nach der Verbrennung mit Hilfe einer Platinspirale verkocht wird. Das Gesamtvolumen von Absorptions- und Waschlösungen darf 10 ml nicht übersteigen; notfalls dampft man die Lösung ein. Nun wird sie in den Kathodenraum der Titrationszelle übergeführt. Der Aufschlußkolben wird mit 5 ml Methanol p. a. gespült (die Titration in 30%igem Methanol verdoppelt die Neigung der Kurve im Endpunkt). Nach Zugabe von je 1 ml gesätt. Natriumnitratlösung in jede Küvette der Titrationszelle, gleicht man die Höhe des Flüssigkeitsspiegels im Anodenraum mit Wasser aus. Nun stellt man p_H 7 ein, gibt eine Mannittablette (vorgepreßt, 1,6—1,7 g) zu, wartet, bis sich alles gelöst hat, und titriert bis zum potentiometrischen Endpunkt. Die Titration kann durch Aufnahme einer Titrationskurve: Zeitintervall gegen p_H verfolgt werden. Der Endpunkt wird durch die Methode der konzentrischen Kreise[3] bestimmt. — *Hygroskopische, selbstentzündliche Substanzen* werden in einer kleinen Trockenkammer nach Rogers und Yasuda[4] in vorgewogenen Gelatinkapseln, die eine kleine Menge Puderzucker schon enthalten, eingewogen. Man wickelt die Kapsel in Filterpapier ein und schließt sie, wie beschrieben, auf. Flüssige Proben werden ebenfalls in Kapseln abgewogen. — Mehrere Aufschlüsse und Titrationen werden als Blindproben durchgeführt und die oben erhaltenen Werte daraufhin korrigiert. — Bei Übertragung der Methode auf Makromengen muß beachtet werden, daß die Erhöhung der Stromdichte den absoluten Fehler vergrößert, was auf Reduktion des Mannits zurückgeführt wird, z. B. bei Änderung der Stromdichte von 0,533 mA/cm² auf 3,666 mA/cm² von 0,17 auf 2,60%. Der Standardfehler bei reiner Borsäure betrug 0,07%, bei organischen Testverbindungen 0,16—0,77%. Fluorhaltige Borverbindungen wurden nicht untersucht.

[1] Microchemic. J. **4**, 155—161 (1960). Univ. Calif., Los Alamos Sci. Lab., Los Alamos, N.M. (USA). — [2] Schöniger, W.: Mikrochim. Acta **1955**, 123; vgl. diese Z. **150**, 306 (1956). — [3] Tubbs, C. F.: Analyt. Chemistry **26**, 1670 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955). — [4] Rogers, R. N., u. S. K. Yasuda: Analyt. Chemistry **37**, 616 (1959); vgl. diese Z. **173**, 315 (1960). R. Hönigschmid-Grossich

Stickstoff. *In einer weiteren Mitteilung*[1] *zur Kenntnis der anomalen Reaktionen bei der Aminostickstoffbestimmung* berichten G. Kainz und H. Huber[2] über die *Anomalie der Sulfonsäureamide.* Diese Verbindungen entwickeln im Unterschied zu Carbonsäureamiden bei der Aminostickstoffbestimmung relativ leicht Gas. Es wurde gefunden, daß die Sulfonsäureamidgruppe dabei kaum desamidiert wird. Im Mittel entstehen etwa 1,5 Mole N_2O und 0,25 Mol N_2. Die Reaktion der Sulfonsäureamidgruppe ist bei 50° C abgeschlossen. Mit großer Wahrscheinlichkeit verläuft die Reaktion der Sulfonamide mit salpetriger Säure über folgende Zwischenstufen: Zunächst entsteht unter Entwicklung eines Mols ($N_2O + N_2$) die entsprechende Sulfinsäure. Diese reagiert mit salpetriger Säure weiter, wobei sich als Zwischenprodukt Diarylsulfonylhydroxylamin bildet. Dieses wird unter Entwicklung von 0,5 Mol N_2O zur Sulfonsäure abgebaut. Setzt man zur Desaminierungslösung Jod bzw. Jodid zu, so wird die intermediär entstandene Sulfinsäure zur Sulfonsäure oxydiert und die Reaktion bleibt bei etwa 1 Mol ($N_2O + N_2$) stehen.

[1] Kainz, G., u. Huber: Mikrochim. Acta (Wien) **1959**, 903; vgl. diese Z. **176**, 45 (1960). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 38—43. II. Chem. Inst., Univ. Wien (Österreich). H. Garschagen

Weiterhin untersuchen G. Kainz und F. Kasler[1] *die bei der Einwirkung salpetriger Säure auf α- und β-Alanin, Serin, Threonin, Lysin, Tyrosin und Cystin auftretenden Nebenreaktionen*, die eine anomale Gasentwicklung verursachen. Wahrscheinlich entstehen unter den Bedingungen der Aminostickstoffbestimmung bei der Desaminierung neben einer Hydroxyverbindung die entsprechende Nitrolsäure, und zwar in Anteilen von etwa 30%. Bei α-Aminosäuren wird dabei CO_2 abgespalten. Bei Temperaturerhöhung reagiert die Isonitrosogruppe der Nitrolsäure mit HNO_2 unter Bildung von N_2 und N_2O und Entstehung der entsprechenden Carbonylverbindung. Bei Tyrosin bilden sich infolge der anomalen Reaktion der Phenolgruppierung weitere Gasmengen. Bei Cystin nimmt die Disulfidgruppierung an den Reaktionen teil (Formulierungen im Original).

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 62—71. II. Chem. Inst., Univ. Wien (Österreich). K. Söllner

Schließlich untersuchen G. Kainz und H. Huber[1] *die Reaktionen der Pyrrolin- und Oxazolinverbindungen mit salpetriger Säure.* Es wird festgestellt, daß die Stickstoffentwicklung wie bei einem leicht desaminierbaren Amin schon bei 20° C schnell und vollständig vonstatten geht (Reaktion 1). Bei den *Pyrrolinverbindungen* ist ab 50° C noch eine weitere gasbildende Reaktion feststellbar, die bei 80° C 1,40 Mole ($N_2 + N_2O$) liefert (Reaktion 2). Für die Reaktion 1 wird wahrscheinlich gemacht, daß sich zunächst eine in wäßriger Lösung unbeständige N-Nitrosoverbindung bildet. Bei deren Hydrolyse entsteht ein Diazoniumsalz, das unter Stickstoffentwicklung zerfällt. Dieses Reaktionsschema wird durch die Tatsache gestützt, daß bei Nitrosierung in wasserfreier Phase keine Stickstoffentwicklung erfolgt. Es wird weiter gezeigt, daß die Reaktion 2 (Gasentwicklung bei erhöhter Temperatur) durch die Folgeprodukte der Reaktion 1 verursacht wird. Bei diesen Folgeprodukten handelt es sich um Acetonylverbindungen. Diese werden unter Bildung von Isonitrosoverbindungen nitrosiert. Die Isonitrosogruppe wird von überschüssiger salpetriger Säure unter Bildung von N_2 und N_2O zersetzt. Für die Aminostickstoffbestimmung ergibt sich daraus, daß *Pyrrolin-* und *Oxazolinverbindungen* nur mit Nitrosylbromid in Eisessig (vgl. G. Kainz, H. Huber und F. Kasler[2]) richtig analysiert werden können, während die Bestimmung mit wäßriger Nitritlösung nach van Slyke ein Fehlresultat verursacht.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 245—253. II. Chem. Inst., Univ. Wien (Österreich). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 744; vgl. diese Z. **163**, 208 (1958). H. Garschagen

Eine neue Methode zur Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen nach R. Meier[1] beruht auf der Verbrennung der organischen Verbindung im Sauerstoffstrom über Platinasbest, der Umsetzung des elementaren Halogens mit festem Silberjodid bei 200° C und der Absorption der äquivalenten Jodmenge (sechsfach) in einem mit Natronlauge benetzten Perlenrohr. Die Jodlösung wird dann wie üblich titriert. — *Ausführung.* Das 60 cm lange Verbrennungsrohr (9 bis 10 mm ⌀) wird mit einer 30 cm langen Schicht Platinasbest gefüllt (50%iger Platinasbest wird über Nacht in verd. Salpetersäure stehengelassen, abfiltriert, gewaschen und geglüht). Mit Hilfe eines Schliffes schließt man daran das 18 cm lange Reaktionsrohr (6—7 mm ⌀) mit 9 cm langer Schicht Silberjodid an (17 g Silbernitrat in 100 ml Wasser werden mit gesätt. alkoholischer Jodlösung bis zur starken Braunfärbung versetzt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, bei 120° C getrocknet und leicht zerdrückt in einer braunen Flasche aufbewahrt). 1—3 mg Substanz werden im Platinschiffchen an die Platinasbestzone herangeschoben, die eine Temperatur von 1050° C hat. Ein beweglicher Ofen von 700° C wird innerhalb von 10 min auf den Langofen zu bewegt. Die Reaktionszone mit Silberjodid wird auf 200° C gehalten. Man glüht 10 min nach und spült weitere 10 min mit Sauerstoff. Den Inhalt des vor der Analyse mit 20%iger Natronlauge befeuchteten Absorptionsrohrs spült man in einen Erlenmeyer-Kolben mit 5 ml 20%iger Natriumacetatlösung. Das Perlenrohr wird mit 7 ml Bromlösung (8 ml Brom in 10%iger Lösung von Natriumacetat in Eisessig zu 1 Liter) nachgespült und nochmals mit Wasser nachgewaschen. Nach 5 min wird das überschüssige Brom mit Ameisensäure reduziert, nach weiteren 5 min eine Spatelspitze KJ und 5 ml 2 n Schwefelsäure zugegeben und nach 3 min das Jod mit 0,02 n oder 0,005 n Thiosulfatlösung titriert. Bei Inbetriebnahme einer neuen Rohrfüllung sollen zunächst zwei ungewogene Proben verbrannt werden.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1960**, 204—207. Weizmann-Inst. Sci., Mikroanal. Lab., Rehovoth (Israel). Margot Zimmermann

Über die Mikroanalyse fluorhaltiger organischer Verbindungen berichten N. E. Gelman, M. O. Koršun und K. I. Novožilova[1] in Fortsetzung früherer Arbeiten[2]. Wird die Probe in Gegenwart von Magnesiumoxyd verbrannt, so wird Fluor als Magnesiumfluorid gebunden und kann hieraus durch Pyrohydrolyse mit überhitztem Wasserdampf in Freiheit gesetzt und anschließend wie üblich titriert werden. Die Hydrolyse verläuft zwar nicht vollständig, wird jedoch nach 3—4maliger Verwendung des gleichen Magnesiumoxyds durch die in diesem verbleibenden Fluorreste kompensiert, so daß bei den folgenden Bestimmungen nur noch Verluste von etwa 0,2% F auftreten. Wird die Verbrennung der Probe ohne MgO-Zusatz durchgeführt, so wird Fluor durch die Quarzteile der Verbrennungsapparatur gebunden, von denen es ebenfalls durch Pyrohydrolyse wieder abgetrennt werden kann. Die Methode eignet sich zur gleichzeitigen Bestimmung von C, H und F in organischen Verbindungen, wobei N, P, Si, B, S, Cl und Br nicht stören.

[1] Ž. anal. Chim. **15**, 222—226 (1960) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Inst. f. Elementarorganische Verbb., Akad. Wiss. Moskau (UdSSR). — [2] Gelman, N. E., u. M. O. Koršun: Dokl. Akad. Nauk. SSSR **89**, 685 (1953). — Gelman, N. E., M. O. Koršun u. N. S. Ševeleva: Ž. anal. Chim. **12**, 526 (1957). — Koršun, M. O., N. E. Gelman u. K. I. Glazova: Dokl. Akad. Nauk SSSR **111**, 1255 (1956); vgl. diese Z. **158**, 441 (1957); **163**, 385 (1958). H. Wunderlich

Zur Chloridbestimmung in quaternären Ammoniumsalzen wie *Alkyldimethylbenzylammoniumchlorid* verwendet R. L. Caswell[1] die *potentiometrische* Titration mit 0,1 n Silbernitratlösung in salpetersaurer Lösung. Der Verf. setzt Aceton zu,

damit vor Beginn der Titration eine klare Lösung erhalten wird. — Auch die Titrationen mit *Adsorptions-Indicatoren* (z. B. *Dichlorofluorescein*) eignen sich zur Chloridbestimmung, wenn zu 25 ml Probelösung von p_H 4—6 25 ml Isopropylalkohol zugesetzt werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **43**, 352—353 (1960). Pesticides Regulation Branch, Agricult. Res. Service, Beltsville, Md. (USA). KLAUS BRODERSEN

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Ein Verfahren zur spektralphotometrischen Spurenbestimmung von Cadmium in Uran beschreiben K. SAITŌ, D. ISHI und T. TAKEUCHI[1]. 0,05—2 ppm Cadmium lassen sich mit der Dithizonmethode bestimmen. *Kupfer* wird durch Dithizonextraktion bei p_H 1—2 abgetrennt. *Nickel* wird mit Dimethylglyoxim in Chloroform extrahiert. Die Lösung wird mit konz. Ammoniak alkalisiert, und nach Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid wird *Cadmium* mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert. *Uran* und *Eisen* verbleiben in der wäßrigen Phase. Der Tetrachlorkohlenstoffextrakt wird zur Entfernung von *Blei* und *Zink* mit Natriumhydroxydlösung gewaschen. Cadmium wird mit verd. Salzsäure rückextrahiert, wobei das Oxydationsprodukt des Dithizons entfernt wird. Aus 1 n Natronlauge wird das Cadmium wieder mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und die Absorption der organischen Phase bei 520 nm gemessen. 0,05—2 ppm Cd lassen sich nach diesem Verfahren bestimmen, dessen Brauchbarkeit durch Verwendung des radioaktiven ^{115m}Cd nachgewiesen wurde.

[1] Jap. Analyst **9**, 299—305 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Fac. Engng., Nagoya Univ. (Japan). H. ZIMMER

Über die Bestimmung der Phosphorsäure in Düngemitteln mit der Molybdat-Vanadatmethode berichten H. MUNK und H. LÖSING[1]. Durch Analyse zahlreicher Düngemittelproben wurde die Molybdat-Vanadatmethode mit dem Photorex-Verfahren und der Methode nach VON LORENZ verglichen. Die erhaltenen Werte waren befriedigend, mit einer leichten Tendenz zu niedrigeren Werten im Vergleich zum von Lorenzschen Verfahren. Bei der Bestimmung der Gesamt-Phosphorsäure können die bisherigen Aufschlußverfahren beibehalten werden, da die zu erwartenden Schwefelsäuremengen, bei einem angestrebten Meßbereich von 1—6 mg P_2O_5 im 100 ml-Meßkolben, nicht höher als 0,4 ml konz. H_2SO_4 liegen und so nicht stören. Ein Zusatz gleicher Schwefelsäuremengen zur Blind- und Eichlösung entfällt dadurch. Die Bestimmung der citratlöslichen Phosphorsäure mußte modifiziert werden, da die Citratlösung eine bestimmte Menge des Reagenses blockiert. Es dürfen je 30 ml Reagenslösung nicht mehr als 1,0—1,2 ml Petermannscher Citratlösung vorliegen, was einem P_2O_5-Meßbereich von etwa 0,2—1,2 mg entspricht. Bei der Bestimmung des citronensäurelöslichen Anteils sollen für 1—6 mg P_2O_5 etwa 0,05 g Citronensäure vorliegen. In ungünstigen Fällen kann die Citronensäuremenge auf 0,12 g erhöht werden, ohne die Genauigkeit der Bestimmung zu vermindern. Der Einfluß von Fluorid ist gering, während SiO_2 die Extinktion erhöht. Diese Fehlerquelle kann eliminiert werden, in dem 1 Std nach Reagenszusatz gemessen wird. In dieser Zeit ist die Extinktionserhöhung noch unwesentlich. Ausführliche Arbeitsvorschriften ergänzen das Original.

[1] Landwirtschaftl. Forsch. **12**, 125—132 (1959). Landw. Versuchsstation Bladenhorst der Gewerkschaft Victor, Chemische Werke, Castrop-Rauxel. H. ZIMMER

Zur Bestimmung von Arsen in präpariertem Holz modifiziert W. J. WILSON[1] die Methode von E. SCHULEK und P. von VILLECZ[2]. Die Ergebnisse stimmen mit den Resultaten der Arsendestillation überein. Anwesendes Kupfer und Chrom stören nicht. — *Arbeitsweise.* 1000 g gemahlenes Holz (30 mesh) gibt man in einen 200 ml-Kjeldahl-Kolben, fügt 25 ml konz. Salpetersäure und 3 ml konz. Schwefelsäure zu und erhitzt erst vorsichtig, dann stärker, bis Schwefelsäuredämpfe erscheinen. Der fertige Aufschluß soll eine klare grüne Farbe haben. Bei brauner Färbung fügt man wiederholt einige Tropfen Salpetersäure bis zum Verschwinden der Färbung zu. Dann überführt man den Aufschluß in einen 150 ml-Erlenmeyer-Kolben, erhitzt bis Schwefelsäuredämpfe erscheinen, kühlt ab, fügt 1 ml gesättigte wäßrige Hydrazinsulfatlösung zu, erhitzt nochmals bis zum Rauchen, raucht 10 min lang ab, kühlt ab und verdünnt mit 40 ml Wasser. Dann fügt man 0,5 ml gesättigte wäßrige Lösung von Eisen(II)-o-phenanthrolinperchlorat als Indicator zu und titriert mit etwa 0,01 n Cer(IV)-sulfatlösung bis zum Erscheinen von 3wertigem Eisen (2 ml-Mikrobürette benutzen). Beim Endpunkt der Titration wechselt die Farbe von Orangerot zu schwach Grün. Die Farbe ist ungefähr 15 sec stabil. Man liest nun die Bürette ab, fügt 3 Tr. 0,25%ige Osmiumtetroxydlösung in 0,1 n Schwefelsäure zu und titriert nochmals langsam bis zum Endpunkt. Die $\sim$ 0,01 n Cersulfatlösung stellt man mit 0,01 n Arsenat- oder Arsenitlösung ein.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 96—100 (1960). Forest Res. Inst., Rotorua (Neu-Seeland). — [2] Diese Z. **76**, 81 (1929). W. GRÜTZ

Für die Bestimmung von metallischen Lithium neben Li^+-Ionen in Mineralöldispersionen benutzen M. BERKENBLIT und A. REISMAN[1] ein Verfahren, das auf der Umsetzung des Metalls mit Wasser und Fortführung des gebildeten Wasserstoffs mit einem Trägergas beruht. Es wird tropfenweise Wasser in das Reaktionsgefäß destilliert derart, daß gebildetes Hydroxyd wieder gelöst wird und die Reaktion nicht zum Stillstand kommt. Als Trägergas dient reiner Sauerstoff. Zur guten Durchmischung der Gase ist eine 2 l-Mischkammer an das Reaktionsgefäß angeschlossen. Das Verhältnis Sauerstoff:Wasserstoff beträgt im Gasstrom zweckmäßig 10. Dem Trägergas wird nach Verlassen der Mischkammer die Feuchtigkeit entzogen, dann wird der Wasserstoff am Platinkontakt verbrannt und das gebildete Wasser in P_2O_5-Röhren absorbiert und gewogen. Rückdiffusion von Feuchtigkeit in das Reaktionssystem wird durch Quecksilberverschlüsse vermieden.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 721—722 (1960). Watson Labs., Internat. Business Machines Corp., Columbia Univ. New York, N.Y. (USA). S. ECKHARD

Zur Bestimmung von mehrkernigen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Petroleumwachsen entwickeln L. B. NELSON und D. J. STORMONT[1] ein für Routineuntersuchungen geeignetes *Verfahren.* 100 g Wachs werden in geschmolzenem Zustand auf eine geheizte Kolonne (15 × 4,5 cm) gegeben, die mit aktiviertem Aluminiumoxyd oder Kieselgel gefüllt ist. Beim anschließenden Eluieren mit Isooctan bleiben die stark adsorbierten Nichtaliphaten am Kopf der Kolonne zurück. Das Füllmaterial wird herausgeschoben und im Soxhlet mit Benzol-Äthanol extrahiert (Stickstoff als Schutzgas). Der hierbei nach Abdampfen des Lösungsmittels anfallende Rückstand wird in 50—100 ml Cyclohexan gelöst und 5mal mit Nitromethan ausgeschüttelt. Nach Arbeiten von D. HOFFMANN und E. L. WYNDER[2] gehen hierbei mindestens 60% der polycyclischen Kohlenwasserstoffe in die Nitromethanphase. Der hieraus isolierte Rückstand wird anschließend papierchromatographisch untersucht, wobei Schl. & Sch.-Acetylpapier 2043b und das Fließmittel Methanol-Äther-Wasser (4:4:1)[3] Anwendung finden. Man chromatographiert aufsteigend im Dunklen. Nach Sichtbarmachen der Flecken im UV-Licht werden die

einzelnen Zonen ausgeschnitten, in einer Mikro-Soxhlet-Apparatur mit Cyclohexan-Äthanol (1:1) extrahiert und anschließend durch Aufnahme eines UV-Spektrums charakterisiert. Notfalls werden einzelne Fraktionen zur weiteren Reinigung nochmals auf Whatman-Papier Nr. 1 mit dem Fließmittelsystem Isooctan-Dimethylformamid[4] chromatographiert. Aus dem Vergleich der R_f-Werte, dem Verhalten im UV-Licht sowie den einzelnen Spektren ist eine Zuordnung der mehrkernigen Kohlenwasserstoffe möglich. Verff. konnten bei Testuntersuchungen 1 Teil polynuklearen aromatischen Kohlenwasserstoff in 10^8—10^9 Teilen Wachs identifizieren und mit einer Ausbeute von 45—65% bestimmen.

[1] Chem. and Ind. **1960**, 561. Socony Mobil Oil Comp., Inc., Res. Dep., Brooklyn 22, New York (USA). — [2] Analyt. Chemistry **32**, 295 (1960); vgl. diese Z. **177**, 370 (1960). — [3] Wieland, T., u. W. Kracht: Angew. Chem. **69**, 172 (1957); vgl. diese Z. **159**, 237 (1957/58). — [4] Tarbell, D. C., E. G. Brooker, A. Vanterpool, W. Conway, C. J. Claus u. T. J. Hall: J. Amer. chem. Soc. **77**, 767 (1955).

H. Garschagen

Zur Bestimmung des mit Wasser extrahierbaren Natriums in flüssigen Kohlenwasserstoffen werden nach H. K. Nelson und M. D. Grimes[1] 25,0 ml Kohlenwasserstoff in einer verschließbaren Polyäthylenflasche mit 25,0 ml dest. Wasser 30 min mechanisch geschüttelt. Ein aliquoter Teil der wäßrigen Phase wird anschließend flammenphotometrisch untersucht und mit Hilfe geeigneter Natriumchloridstandardlösungen ausgewertet. Verff. bestimmen in Kohlenwasserstoffen vom Siedepunkt etwa 60—500° C Natriumspuren bis zu 10 ppm mit einer Genauigkeit von $\pm$ 4%.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 594 -595 (1960). Phillips Petroleum Co., Bartlesville, Okla. (USA).

H. Garschagen

Analyse von Leichtkohlenwasserstoffen. Im Gegensatz zu einer Arbeit von J. A. Barnard und H. W. D. Hughes[1] stellt C. R. Primavesi[2] fest, daß zur Trennung von *Äthan, Äthylen, Propan und Propylen* die gleichen Effekte erzielt werden, wenn 2 Kolonnen mit Äthylenglykol-Silbernitrat und Triisobutylen hintereinander geschaltet werden oder beide Füllmaterialien bei sonst gleichen Bedingungen miteinander vermischt werden. Da die vorliegenden flüssigen Phasen nicht miteinander mischbar sind, steht dieses Ergebnis in Übereinstimmung mit der Theorie. Die Gründe für die von J. A. Barnard und H. W. D. Hughes[1] festgestellten Abweichungen werden vom Verf. in unzureichenden experimentellen Voraussetzungen gefunden.

[1] Nature (London) **183**, 250 (1959). — [2] Nature (London) **184**, 2010—2011 (1959). The Distillers Co. Ltd., Great Burgh, Epsom, Surrey (England).

H. Garschagen

Ein Halbmikroverfahren zur chromatographischen Untersuchung von Schmierölen beschreibt H. Spira[1]. 0,4—0,7 g Öl in Petroläther gelöst, werden an einer mit Silicagel beschickten Säule (Länge 1,020 m, Durchmesser 6 mm) chromatographiert. Es wird nacheinander mit Petroläther, Benzol und Aceton eluiert. Der erste Teil der Petrolätherfraktion wird verworfen, dann werden die Eluate (getrennt in 3 Haupt- und eine Zwischenfraktion) aufgefangen, eingedampft und gewogen. Ferner wird von den Fraktionen der Brechungsindex bestimmt. Der erste Teil des Eluats enthält die Nichtaromaten, während im Benzoleluat die Aromaten folgen. Durch Verwendung einer Quarzanalysenlampe kann man durch die Fluorescenz der Aromaten die Grenzschicht Aromaten-Nichtaromaten erkennen. Das Acetoneluat enthält die Harzanteile. — Bei der Untersuchung von im Motor oder künstlich gealterten Schmierölen können die erhaltenen Harzfraktionen als Kriterium für den

Alterungsgrad herangezogen werden. Strukturelle Veränderungen bei der Raffination mit Schwefelsäure oder mit Furfurol sowie bei der Entparaffinierung mit Benzol Methyläthylketon, können mit diesem Verfahren brauchbar erfaßt werden. Bei Motorprüfläufen wurde versucht, das Ergebnis der chromatographischen Analyse mit dem Kolbenbild in Korrelation zu bringen. Der Zeitpunkt des Ölzusammenbruches konnte durch das plötzliche Ansteigen des Harzgehaltes charakterisiert werden. Zahlreiche Ergebnisse sind in tabellarischer Form zusammengefaßt und zeigen die Anwendbarkeit des Verfahrens.

[1] Erdöl u. Kohle **13**, 27—32 (1960). Österr. Mineralölverwaltung AG, Wien.
H. Zimmer

Zur colorimetrischen Bestimmung von Spuren Säure in Terephthalsäuredimethylester verwendet A. L. Hensley[1] die Reaktion der Säure mit dem Kaliumsalz von Bromthymolblau in Toluol-N,N-Dimethylformamidlösung. Die Abnahme der blauen Farbe ist ein direktes Maß für die im Ester enthaltene freie Säure. Wasser und Kohlendioxyd dürfen nicht zugegen sein. — *Arbeitsweise.* Eine geeignete Probemenge, die etwa 0,05—0,20 mg KOH äquivalent ist, wird in einem 100 ml-Meßkolben mit 75 ml Lösungsmittelgemisch (siehe unten) bis zur Lösung geschüttelt. Nach Zugabe von 2,00 ml Indicatorlösung (siehe unten) wird mit Lösungsmittelgemisch aufgefüllt, gemischt und innerhalb 1 Std bei 610 nm in einer 1 cm-Küvette gegen einen Lösungsmittelblindwert photometriert. — Zur *Aufstellung einer Eichkurve* geht man von einer Terephthalsäurestammlösung in Lösungsmittelgemisch (1 ml = 0,100 mg KOH) aus, von der 10 ml zu 100 ml verdünnt werden. Von dieser Lösung werden in 100 ml-Meßkolben 0—20 ml (entsprechend 0—0,20 mg KOH) mit 2,00 ml Indicatorlösung versetzt und wie oben weiterbehandelt. Die Eichkurve hat einen gekrümmten Verlauf. — Nach den Beleganalysen werden Säurezahlen (= Milligramm KOH/1 g Substanz) von 0,01—1 mit einem durchschnittlichen Fehler von etwa 5% bestimmt. Der Zeitbedarf für eine Analyse beträgt 15 min. — Das *Lösungsmittelgemisch* besteht aus 75% N,N-Dimethylformamid und 25% Toluol. Man verwendet nur Reagentien aus frisch geöffneten Flaschen und bewahrt das Gemisch vor Kohlendioxyd und Wasser geschützt auf. — *Indicatorlösung.* 0,40 g Bromthymolblau werden in einem 500 ml-Meßkolben in 400 ml N,N-Dimethylformamid gelöst und mit 0,5 n äthanolischer Kalilauge bis zur bleibenden Dunkelblaufärbung versetzt. Nach Auffüllen mit Dimethylformamid wird die Lösung in das Vorratsgefäß einer automatischen 5 ml-Bürette (mit Trockenröhrchen zum Ausschluß von Kohlendioxyd und Wasser) übergeführt. 2 ml Indicatorlösung, auf 100 ml mit Lösungsmittelgemisch verdünnt, sollen bei 610 nm in einer 1 cm-Küvette eine Lichtabsorption von 0,5—0,8 (gemessen gegen Lösungsmittelgemisch) hervorrufen.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 542—543 (1960). Res. Develop. Dep., Standard Oil Co. (Indiana), Whiting, Ind. (USA).
H. Garschagen

Ein Analysenschema zur Isolierung und Bestimmung von oberflächenaktiven Substanzen in Gemischen mit anderen Stoffen beschreiben L. E. Weeks und J. T. Lewis[1]. Für die gebräuchlichsten in der Praxis vorkommenden Detergentien werden folgende Schritte aufgezeigt: 1. Abtrennung des Aktivstoffes, 2. die qualitative Identifizierung und 3. die quantitative Bestimmung. Als Beispiele sind unter anderem die Charakterisierung von *Dodecyl-benzolsulfonsäure*, *Natriumxylolsulfonat*, *Natrium-fettalkoholsulfat*, *Lauryl-isopropanolamid* und *Coconyl-diäthanolamid* angegeben. Tabellen enthalten die Analysenergebnisse von verschiedenen Detergentien.

[1] J. Amer. Oil Chemists' Soc. **37**, 138—142 (1960). Monsanto Chem. Comp., St. Louis, Missouri (USA).
H. Garschagen

Eine Methode zur Bestimmung von nichtionischen Detergentien in Ölen und Wollextrakten beschreiben B. C. Hobson und R. S. Hartley[1]. Durch Adsorption an Aluminiumoxyd werden *Fette* und *Mineralöle* festgehalten, während die *nichtionischen Verbindungen* mittels Alkohol-Wasser eluiert und gravimetrisch mit Phosphormolybdänsäure[2] bestimmt werden. Die Methode ist zur Bestimmung von *alkylierten Aryläthern* des *Polyoxyäthylens* geeignet. — *Arbeitsweise.* In eine $60 \times 1{,}1$ cm Glasröhre (unten mit einem Baumwollbausch und einer 1 cm-Lage Whatman-Papier Nr. 1, das in Wasser macerisiert wurde, versehen) schlämmt man mit Wasser 10 ml vorbereitetes Aluminiumoxyd ein (Aluminiumoxyd, 100 bis 200 mesh, Brockmann Aktivität I, wird nacheinander mit Wasser, Äthanol und Petroläther [KP $< 40°$ C] gewaschen und durch Durchsaugen von Luft getrocknet). — Die Probe (mit 10—100 mg nichtionogenen Detergentien) wird in einem 100 ml-Kolben mit 5 ml Äthanol und 5 ml 10%iger Bariumchloridlösung dispergiert und auf die Säule gegeben. Man spült den Kolben 3mal mit je 3 ml 50%igem Äthanol nach, läßt bis zur Oberfläche ablaufen und eluiert danach mit 100 ml Wasser. Nach Trockenlaufen der Kolonne wird das Eluat in ein Becherglas filtriert und das Filter mit 30 ml Äthanol nachgewaschen. Man versetzt mit je 5 ml Salzsäure (1 + 3), 10%iger Bariumchloridlösung und 10%iger Phosphormolybdänsäurelösung, kocht bis zum Zusammenballen des Niederschlags und saugt am anderen Tag durch einen Glasfiltertiegel ab. Man wäscht nacheinander mit 100 ml Wasser sowie je einer Tiegelfüllung Äthanol und Äther und trocknet bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz. — Die Umrechnungsfaktoren zur Bestimmung der einzelnen Detergentien werden an Hand von Eichsubstanzen ermittelt.

[1] Analyst **85**, 193—196 (1960). Wool Ind. Res. Assoc., Torridon, Headingley, Leeds (England). — [2] Oliver, J., u. C. Preston: Nature **164**, 242 (1949); vgl. diese Z. **136**, 389 (1952). H. Garschagen

Natriumchlorid in neutralen Waschmitteln und Molkereiprodukten bestimmen N. Oda und S. Sawabe[1] indirekt über eine flammenphotometrische Silberbestimmung. Die Probe wird dazu in heißem Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert, das Chlorid durch Zugabe von Silbernitratlösung gefällt und nach 1 min bei 60 bis 70° C filtriert. Zur Lösung des Niederschlags werden je 0,6 mg Chlorid 10 ml Ammoniaklösung (1:10) angewandt. Die Anregung des Silbers (338 nm) erfolgt in der Wasserstoff-Sauerstoffflamme (0,36 bzw. 0,8 atm/cm²). Silberdiamminchlorid und Silbernitrat geben dieselbe Eichkurve. Die untere Bestimmungsgrenze liegt bei 0,005% anorganischem Chlorid. Die Varianz beträgt etwa $\pm$ 8% und der Zeitbedarf für eine Analyse 40 min.

[1] Jap. Analyst **9**, 418—422 (1960) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Nippon Soda Co., Ltd., Takaoka Plant (Japan). E. Bankmann

Dinatrium-äthylen-bis-dithiocarbaminat (= Nabam, I) und dessen Oxydationsprodukte [*Äthylenthiuram-Monosulfid*(II), *Äthylenthioharnstoff*(III) sowie *Schwefel*] lassen sich nach G. D. Thorn und R. A. Ludwig[1] mit der aufsteigenden Papierchromatographie trennen. Als mobile Phase dient Butanol mit verschiedenen Zusätzen. Zum Nachweis der genannten Verbindungen eignet sich die Jod-Azidreaktion nach F. Feigl bzw. die Farbreaktion nach I.W. Grote[2] (I: orange, II: gelbgrün, III: blau).

[1] Recueil Trav. chim Pays-Bas **79**, 160—163 (1960). Pesticide Res. Inst., Canada Dep. Agric., London (Kanada). — [2] J. biol. Chemistry **93**, 25 (1931); vgl. diese Z. **96**, 457 (1934). G. Kainz

Zur Bestimmung von 0,0-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl)-phosphorthiothionat in technischem Rogor und seinen Zubereitungen entwickeln L. F. Dupée, K. Gardner und P. Newton[1] eine verteilungschromatographische Methode. Mit

Hilfe einer Kieselgelsäule und einem Eluierungsgemisch aus Diisopropyläther und Petroläther erreicht man eine Abtrennung des Insecticides von anderen Begleitstoffen, z. B. von Trimethylphosphordithionat. Man erhält eine Fraktion, in welcher sich nur das O,O-Dimethyl-S-(N-methylcarbamoyl)-phosphorthiothionat befindet. Die quantitative Bestimmung des Wirkstoffes erfolgt durch bromometrische Titration oder auf Grund einer photometrischen Phosphorbestimmung, nachdem vorher mittels Perchlorsäure und Salpetersäure eine Mineralisierung vorgenommen wurde. Genaue Arbeitsvorschriften sind in der Originalarbeit enthalten.

[1] Analyst **85**, 177—184 (1960). Anal. Dep., Fisons Pest Control Ltd., Cambridge (England). H. Garschagen

Über die papierchromatographische Trennung und den Nachweis einiger Antioxydantien berichten B. R. Roy, S. N. Mitra und P. N. Sen Gupta[1]. Butyliertes Hydroxy-Anisol (BHA), Nordihydroguajaksäure (NDGA), Butyliertes Kresol (BHT) und Propylgallat (PG) lassen sich auf mit 7%iger Paraffinlösung in Petroläther imprägniertem Whatman Nr. 1-Papier trennen. Als mobile Phase wird Methanol-Wasser (20 + 80) oder Äthylacetat-Wasser (5 + 95) benutzt. Es wird absteigend mit einer Laufzeit von 4 Std chromatographiert. Die Antioxydantien werden als 1%ige alkoholische Lösung aufgetragen. Als Sprühreagens wird eine schwach ammoniakalische 10%ige Silbernitratlösung verwendet. Nach 10 min treten schwarze Flecken auf. Die R_f-Werte betragen im System Wasser-Methanol: BHT (0,0), BHA (0,3), NDGA (0,4) und PG (0,6). R_f-Werte im System Wasser-Äthylacetat: BHT (0,0), BHA (0,1), NDGA (0,2) und PG (0,4).

[1] Current. Sci. **29**, 132—133 (1960). Central Food Lab. Calcutta-16 (Indien). H. Zimmer

Phenolische Antioxydantien bestimmt C. H. Hilton[1] durch Kuppeln mit diazotiertem p-Nitroanilin und Messung der Lichtabsorption in alkalischer Lösung. Aus der Lage der Lichtabsorptionsmaxima und der Gestalt der Kurven kann auf das Vorliegen der verschiedenen Antioxydantien geschlossen werden und eine quantitative Bestimmung aufgebaut werden. Die Lichtabsorptionsspektren, Lichtabsorptionsmaxima und Extinktionskoeffizienten folgender Antioxydantien werden angegeben: *Hydrochinon-monobenzyläther, 2,2′-Methylen-bis(6-tert.-butyl-4-methyl-phenol), 2,6 Di-tert.-butyl-p-kresol, α-Naphthol, β-Naphthol, Nonylphenol, p-Phenylphenol, Tris(nonyl-phenyl)-phosphit, 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon, 2,5-Di-tert.-butylhydrochinon, 4,4′-Thio-bis(6-tert.-butyl-2-methylphenol), 4,4′-Butyliden-bis(3-methyl-6-tert.-butylphenol), N-p-Hydroxyphenylmorpholin*, sowie die chemisch nicht eindeutig charakterisierten, mit Firmennamen bezeichneten Antioxydantien *Age Rite Spar, Antioxydans 5, Naugawhite, Nevastain A* und *B, Styphen 1, Wingstay S* und *T*. — *Arbeitsweise.* Genaue 2 g fein gepulvertes Antioxydans werden 16 Std mit Methanol oder 95%igem Äthanol extrahiert, die alkoholischen Extrakte in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und zur Marke aufgefüllt. 10 ml davon werden in einen 100 ml-Meßkolben pipettiert, 2 ml einer Lösung des Diazoniumsalzes des p-Nitroanilins (siehe unten) und 3 ml 4 n Natronlauge hinzugegeben. Man füllt mit Methanol oder Äthanol zur Marke auf und mißt das Lichtabsorptionsspektrum zwischen 400—700 nm (Beckman-Spektralphotometer DK-2). — *Kupplungsreagens.* Je 25 ml einer Lösung von 2,800 g p-Nitroanilin in 32 ml heißer konz. Salzsäure, die auf 250 ml verdünnt wird, und einer Lösung von 1,44 g $NaNO_2$ in 250 ml Wasser werden bei unter 10° C gemischt, mit Stickstoff entlüftet und mit 10 mg Harnstoff versetzt. Das Reagens wird jeden Tag neu hergestellt.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 383—387 (1960). U.S. Rubber Co., Wayne, N.J. (USA). E. Bayer

Eine Methode zur Bestimmung von Hexachlor-endomethylentetrahydrophthalsäure (Hetsäure) in schwerbrennbaren Anstrichmitteln beschreiben G. G. Esposito und M. H. Swann[1]. Die Hetsäure wird nach Verseifung des Materials mit isopropanolischer Kalilauge quantitativ als Dikaliumsalz abgeschieden, welches in Wasser gelöst, nach Ansäuern mit Äther ausgeschüttelt und schließlich in nichtwäßrigem Medium acidimetrisch titriert wird. — *Arbeitsweise.* Die Probe mit 0,5 bis 1,0 g Festgehalt wird in 100 ml Benzol gelöst und nach Zugabe von 50 ml 1 n Kalilauge in Isopropanol (mit weniger als 1% Wasser) auf einem Wasserbad 1 Std am Rückfluß verseift. Nach dem Abkühlen wird durch einen Filtertiegel filtriert und mit Isopropanol-Benzol (1:2) nachgespült. Danach wäscht man mit 25 ml Äther, saugt 1 min Luft durch und löst dann den Tiegelinhalt in wenig Wasser. Man verdünnt in einem 500 ml-Scheidetrichter auf 50 ml mit Wasser und gibt Schwefelsäure (1:1) bis zur bleibenden Trübung sowie 1 ml Überschuß zu. Aus dieser Lösung wird die Hetsäure durch dreimaliges kräftiges Ausschütteln mit 75 bzw. je 50 ml Äther abgetrennt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 25 ml-Portionen Wasser solange gewaschen, bis die Wasserschicht nicht mehr sauer reagiert. Bei Gegenwart von Phthalsäure ist etwa achtmaliges Waschen mit je 50 ml Wasser erforderlich. Die Ätherphase wird in einem 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit 75 ml abs. Äthanol versetzt und nach Zugabe von 5 ml m-Kresolpurpurindicatorlösung (0,025 g in 100 ml abs. Äthanol) mit 0,2 n abs. methanolischer Kalilauge bis zum Umschlag nach Purpur titriert.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 680—681 (1960). Coating and Chem. Lab., Aberdeen Proving Ground, Md. (USA). H. Garschagen

Über die Analyse von Explosivstoffen mit Hilfe der IR-Spektroskopie berichten F. Pristera, M. Halik, A. Castelli und W. Fredericks[1]. Von 68 Explosivstoffen und Verbindungen, welche Explosivstoffen zugesetzt werden können, werden die Spektren aufgenommen und diskutiert. Die Möglichkeit zur qualitativen und quantitativen Charakterisierung, gegebenenfalls in Kombination mit anderen Methoden, werden aufgezeigt. Verff. geben genaue Anweisungen zur Präparationstechnik. (27 Literaturzitate.)

[1] Analyt. Chemistry **32**, 495—508 (1960). Propellants and Explosive Lab. Picatinny Arsenal, Dover, N.J. (USA). H. Garschagen

4. Analyse von biologischem Material

Über die komplexometrische Bestimmung von Calcium und Magnesium im Serum mit photometrischer Endpunktsindikation berichtet M. Kortüm[1]. Calcium wird mit *Murexid* und die Summe Calcium + Magnesium mit *Brenzcatechinviolett* als Indicator bestimmt. Die Instabilität des Brenzcatechinvioletts bei den zur Titration erforderlichen hohen p_H-Werten wird durch Zusatz von Na-Sulfid kompensiert. Gleichzeitig wird durch den Sulfidzusatz eine Maskierung der störenden Schwermetallionen erreicht. — *Ausführung.* Zur *Calciumbestimmung* werden in die Photometerküvette genau 1,0 ml 0,0025 m ÄDTA-Lösung, 1,5 ml 1 n Natronlauge, eventuell 0,15 ml 5%ige Na-Sulfidlösung zur Maskierung von Eisenionen, 1,0 ml Serum, 0,15 ml 0,1%ige Murexidlösung und etwa 3,5 ml Wasser gegeben. Diese Reihenfolge ist genau einzuhalten! Es wird magnetisch gerührt und unter Verwendung des Filters S 49 E mit 0,0025 m Ca-Lösung zurücktitriert. Die Titration ist beendet, wenn nach dem Hineinfallen eines Tropfens eine bleibende Extinktionszunahme zu erkennen ist. Diese Vorschrift kann auch für die Ca-Bestimmung im Harn herangezogen werden. Der Harn wird so verdünnt, daß die Ca-Konzentration

etwa 10 mg Ca/100 ml beträgt. Zur *Bestimmung der Summe Ca + Mg* werden nacheinander 2,0 ml 0,0025 mÄDTA-Lösung, 1,5 ml 2,5%ige Ammoniaklösung, 0,2 ml Na-Sulfidlösung (Umschwenken!), 1,0 ml Serum, 0,15 ml 0,1%ige Brenzcatechinlösung und etwa 3,5 ml Wasser in die Photometerküvette gegeben. Nach etwa 2 min wird magnetisch gerührt und nachdem mit dem Filter J 62 eine Anfangsextinktion von etwa 0,8 eingestellt worden ist, wird der ÄDTA-Überschuß mit 0,0025 m Ca-Lösung zurücktitriert. Der Fehler der Calciumbestimmung beträgt etwa 1%, während der Magnesiumwert mit einem Fehler von etwa 2,8% behaftet ist.

[1] Klin. Wschr. **38**, 452—457 (1960). Inst. Physikalische Chemie, Univ. Tübingen.
H. Zimmer

Zur argentometrischen Mikrobestimmung von Chlorid im Magensaft geben F. P. Gorbenko und T. A. Boroda[1] folgende Analysenvorschrift. 1 ml des filtrierten Magensaftes wird mit 2 ml Acetatpufferlösung (0,01 m Essigsäure und 1 m Natriumacetatlösung werden 1:1 vermischt), 1 Tr. 15%iger Kaliumchromatlösung und 5 ml Wasser versetzt. Es wird aus einer Mikrobürette mit Silbernitratlösung (9,582 g $AgNO_3$/l) bis zum Farbumschlag titriert und der Chloridgehalt berechnet. Eine Bestimmung nimmt 5—6 min in Anspruch. Die Genauigkeit beträgt 1—2%.

[1] Lab. Delo **6**, Nr. 2, 20—22 (1960) [Russisch]. Lehrstuhl f. Chem., Pädagog. Inst., Lvov (UdSSR).
Damjana Vukanović

Über gute Erfahrungen mit der Jodbestimmung im Blutserum nach H. Spitzy, M. Reese und H. Skrube[1] berichten N. Honetz und R. Kotzaurek[2]. Die Verff. haben die Methode an 954 Patienten erprobt. Insgesamt wurden über 1200 Bestimmungen durchgeführt.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 488; vgl. diese Z. **168**, 309 (1959). — [2] Klin. Wschr. **38**, 494—497 (1960). I. Medizin. Univ. Klinik, Wien (Österreich).
Klaus Brodersen

Eine Methode zur Bestimmung der Ketokörper im Blut teilt R. L. Reid[1] mit. Es handelt sich dabei um eine Modifikation der Methoden von J. A. Behre und S. R. Benedict[2] sowie von A. Eden und H. H. Green[3], die unter anderem ein Verdunsten von Aceton während der Untersuchung verhindert, was durch den Capillartropfrichter der neuen Apparatur (Abb. 1) erreicht wird. Nach eingehenden Versuchen ergibt sich folgendes *Verfahren*: *Bestimmung von Aceton + Acetessigsäure und β-Hydroxybuttersäure in einer Probe.* Gesamtblut, das je nach Ketokörpergehalt auf 1:10 bis 1:80 verdünnt wird, enteiweißt man nach M. Somogyi[4] mit 5%iger Zinksulfatheptahydratlösung und 0,3 n Bariumhydroxydlösung, wobei es hauptsächlich darauf ankommt, daß ein gegebenes Volumen Bariumhydroxydlösung das gleiche Volumen Zinksulfatlösung genau neutralisiert. In das 20×2,5 cm Destillierrohr gibt man 8 ml 7 n Schwefelsäure, stellt ein 12,5 cm langes Siederöhrchen von 5 mm äußerem Durchmesser, das 5 mm vom unteren Ende und oben zugeschmolzen ist, hinein, setzt den Destillieraufsatz auf, dessen mit 45° aufsteigendes Rohr 20 cm lang ist und einen inneren Durchmesser von 5 mm besitzt, während der absteigende, gekühlte Teil nur 3,5 mm weit ist, und beginnt mit der Destillation. Wenn das Kondensat vom Kühler abzufließen beginnt, läßt man durch die Capillare (0,25 mm innerer Durchmesser) des Tropftrichters, in den man 5 ml Blutfiltrat pipettiert hat, Filtrat zutropfen, ohne das Sieden zu unterbrechen. In einem 15×1,5 cm Reagensglas, das bei 5 ml markiert ist, sammelt man in etwa 5 min 5 ml Destillat. Benötigt man mehr als 3 Destillate, sammelt man bei den folgenden weniger als 5 ml und füllt mit Wasser zur Marke auf. Diese Destillate enthalten freies Aceton + Aceton aus Acetessigsäure. Ohne das Kochen zu unterbrechen, wechselt man die Vorlage, pipettiert 5 ml 0,2%ige Kaliumdichromatlösung in den Tropftrichter und läßt sie eintropfen. Auch hier sammelt man wieder 5 ml Destillat, das Aceton aus

β-Hydroxybuttersäure enthält. Nach Spülen des Tropftrichters mit Wasser ist die Apparatur für die nächste Bestimmung bereit. Nach Unterbrechen des Kochens muß man schütteln, damit Luft ins untere Ende des Siederöhrchens eintritt, da es andernfalls zu explosionsartigem Stoßen kommt. Die 5 ml Destillat versetzt man mit 4 ml 10 n Natronlauge und unter kräftigem Schütteln mit 2 ml Farbreagens (siehe unten), setzt für 20 min in ein Wasserbad von 55° C, läßt 1 Std auf Raumtemperatur abkühlen und mißt die Extinktion bei 530 nm gegen einen in gleicher Weise mit 5 ml Wasser angesetzten Reagensblindwert. Standardansätze mit Aceton (siehe unten) (meist 0,5 mg/100 ml) ohne die Eiweißfällungsreagentien und solche aus einem Gemisch aus Acetessigsäure (siehe unten) oder besser Aceton + β-Hydroxybuttersäure (siehe unten) (meist 5 mg/100 ml) mit den Fällungsreagentien laufen mit. — *Bestimmung der Gesamtketokörper in einem Destillat.* 5 ml Blutfiltrat erhitzt man mit 3 ml 18 n Schwefelsäure bis zur beginnenden Destillation, läßt 5 ml Dichromatlösung zutropfen, sammelt in etwa 5 min genau 5 ml Destillat und verfährt wie oben. Beim ersten Verfahren beträgt der Fehler für jede Fraktion $\pm$ 0,15 mg/100 ml Blut, wenn die Ketokörperkonzentration unterhalb 3 mg/100 ml liegt. Beim zweiten Verfahren ist der Fehler etwas größer. — *Standardlösungen.* Eine wäßrige Lösung von 200 mg Aceton/100 ml ist im Kühlschrank lange haltbar. — Lösungen von Natriumacetacetat aus Äthylacetacetat nach H. A. Krebs und L. V. Eggleston[5] sind einige Wochen im Kühlschrank haltbar. — Wäßrige Lösungen von Natrium-β-hydroxybutyrat sind bei 0° C mindestens 2 Monate haltbar. — *Farbreagens.* 20 ml Salicylaldehyd füllt man mit acetonfreiem Äthanol auf 100 ml auf; im Kühlschrank haltbar.

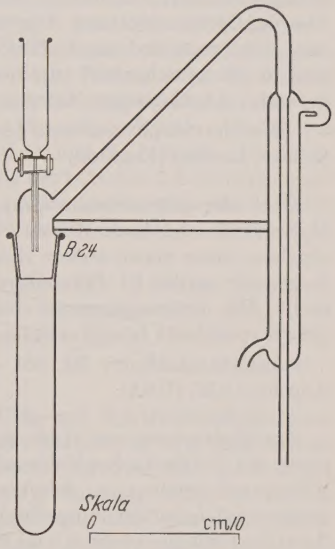


Abb. 1

[1] Analyst **85**, 265—271 (1960). C.S.I.R.O., Sheep Biol. Lab., Prospect, New South Wales (Australien). — [2] J. biol. Chemistry **70**, 487 (1926). — [3] Veterin. Rec. **52**, 75 (1940). — [4] J. biol. Chemistry **160**, 69 (1945). — [5] Biochemic. J. **39**, 408 (1945).

E. Müller, Würzburg

Bei der gaschromatographischen Bestimmung von Fettsäuren aus biologischem Material als Methylester sollten nach N. W. R. Daniels und J. W. Richmond[1] für die Verseifung der Lipide recht milde Bedingungen angewendet werden. Die polyungesättigten Fettsäuren isomerisieren sich sonst zu konjugiert ungesättigten Fettsäuren, die andere (größere) Retentionszeiten haben. Damit entsteht im Chromatogramm ein falsches Bild über die Zusammensetzung der Probe, und bei der qualitativen und quantitativen Analyse werden unrichtige Ergebnisse erhalten. Als Beispiel wird die Analyse von isomerisiertem und unisomerisiertem Weizenkeimöl (wheat flour oil) angeführt, das die polyungesättigten Verbindungen Linol- und Linolensäure zu etwa 65% enthält. — Verff. empfehlen zur Vorbereitung von biologischem Material, das die Fettsäuren als Lipide enthält, eine Interveresterung mit trockenem Methanol mit anschließender Extraktion und Hochvakuumdestillation, wobei die oben genannte Fehlerquelle ausgeschlossen wird.

[1] Nature (London) **187**, 55—56 (1960). Spillers Ltd., Technol. Res. Stat., Cambridge (England).

Margot Zimmermann

Aminosäuren. *Über Papierelektrophorese saurer und basischer Aminosäuren bei niedriger Spannung* berichtet D. F. Evered[1]. Bei 150 V (etwa 5 V/cm) und 20 bis 30 Milliamp. läßt sich ein Gemisch von *Arginin, Lysin, Ornithin, Cystin, Histidin, 1-Methylhistidin, β-Alanin, β-Aminoisobuttersäure, Asparaginsäure, Glutaminsäure, Taurin, Cysteinsäure* und *Äthanolaminphosphat* trennen und identifizieren, wenn man mit 6 verschiedenen Pufferlösungen von p_H 1,9—11,5 arbeitet. Die Ergebnisse sind in einem Schaubild zusammengestellt und werden bezüglich ihrer Anwendbarkeit auf biologisches Material diskutiert.

[1] Biochim. biophysica Acta (Amsterdam) **36**, 14—19 (1959). London Hosp. Med. College, London (England). E. Müller, Würzburg

Über die papierchromatographische Reinheitsprüfung von Arginin berichten M. S. Dunn und E. A. Murphy[1]. Es werden verschiedene Trennbedingungen angegeben, unter denen andere *Aminosäuren neben Arginin* erkannt werden können. Insgesamt werden 28 *Aminosäuren* mit 3 verschiedenen Fließmittelsystemen untersucht. Die Erfassungsgrenze für die Verunreinigungen liegt bei 0,2—1%. Die Arbeit enthält 21 Literaturzitate.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 461—463 (1960). Chem. Lab., Univ. California, Los Angeles, Calif. (USA). H. Garschagen

Zur Bestimmung von Hydroxyprolin modifizieren F. Hutterer und E. J. Singer[1] die *p-Dimethylaminobenzaldehydmethode*, indem sie die Konzentration an n-Propanol erhöhen. — *Arbeitsweise.* 1,0 ml Probelösung mit 1—10 μg Hydroxyprolin wird in einem Saugröhrchen mit 0,2 ml 0,05 n Kupfersulfatlösung, 0,5 ml 2,5 n Natronlauge sowie 0,5 ml 4,0%iger Wasserstoffperoxidlösung (gegen Kaliumpermanganat eingestellt) versetzt und geschüttelt. Man läßt 5 min bei Zimmertemperatur stehen und erhitzt dann 10 min in einem 70° C heißen Wasserbad, wobei nach 5 min Vakuum angelegt und das Röhrchen 30 sec geschüttelt wird. Nach Abkühlen in Eis versetzt man mit 0,8 ml 8,0 n Schwefelsäure sowie 2,5 ml 5,0%iger n-propanolischer p-Dimethylaminobenzaldehydlösung und schüttelt kräftig (das Reagens wird solange aus Äthanol bei Gegenwart von Holzkohle umkristallisiert, bis ein weißes, in Propanol farblos lösliches Produkt entstanden ist). Man stellt nochmals 40 min in ein Wasserbad von 70° C und photometriert nach dem Abkühlen in einer 1 cm-Küvette bei 560 nm. Die Auswertung erfolgt mit Hilfe einer analog aufgestellten Eichkurve. Da bei Anwendung der Methode auf *Gewebehydrolysate* öfters Störungen durch zusätzliche Absorptionen auftreten können, empfiehlt sich in solchen Fällen eine Extraktion der Farblösung mit Chloroform und anschließende Messung der wäßrigen Phase. Die Extraktion kann dadurch umgangen werden, daß die Lichtabsorption zusätzlich noch bei 500 nm gemessen und rechnerisch berücksichtigt wird.

[1] Analyt. Chemistry **32**, 556—558 (1960). Dep. of Pathology, The Mount Sinai Hospital, Fifth Ave. and 100th St., New York 29, N. Y. (USA). H. Garschagen

Eine neue Mikromethode zur Bestimmung von Amidstickstoff in Proteinen mit Hilfe von *1-Fluor-2,4-dinitrobenzol* beschreibt J. H. Bradbury[1]. — *Arbeitsweise.* Etwa 0,5 mg Substanz werden in einem verschlossenen Röhrchen durch 2stündiges Erhitzen mit 3 ml 2 n Salzsäure auf 100° C hydrolysiert. Nach Vertreiben der Salzsäure (Wasserstrahlpumpe) versetzt man mit 1,0 ml 0,5 m Kaliumhydrogencarbonatlösung sowie mit einer Lösung von 20 mg 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol in 1,5 ml Aceton. Man erhitzt 1 Std auf 50° C, gibt 1 ml 5%ige Glykokollösung zu und erhitzt nochmals 30 min. Nach Zugabe von 5 ml 0,5 m Kaliumhydrogencarbonatlösung wird das entstandene 1-Amino-2,4-dinitrobenzol durch

5maliges Ausschütteln mit je 5 ml Äther abgetrennt. Die Ätherauszüge werden in 2 gleiche Teile geteilt und im Vakuum eingedampft. Die gelben Rückstände löst man in möglichst wenig Aceton, gibt diese Lösung auf Whatman-Papier Nr. 1, welches mit 0,1 m Phthalatpuffer p_H 5 imprägniert wurde und chromatographiert 16 Std mit 2-Methylbutanol-2 (mit Phthalatpuffer p_H 5 gesättigt) als Fließmittel[2]. Gleichzeitig wird ein Vergleichschromatogramm mit reinem 1-Amino-2,4-dinitrobenzol auf dem gleichen Papier mit angesetzt. Nach Trocknen der Chromatogramme werden die 1-Amino-2,4-dinitrobenzolflecken ausgeschnitten und gewogen. Das gleiche geschieht mit 3 Blindwerten. Die gelben Flecken werden bei Zimmertemperatur 30 min mit 5 ml n Salzsäure eluiert, und die Lichtabsorption der Lösung wird bei 345 nm bestimmt. — Die Ausbildung des 1-Amino-2,4-dinitrobenzols erfolgt reproduzierbar zu etwa 80%. Zur Berechnung des Amidstickstoffs wurde der molare Extinktionskoeffizient experimentell zu $1{,}14 \cdot 10^4$ bestimmt. Die Erfassungsgrenze für Amidstickstoff beträgt etwa 2 μg.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 444—448 (1960). Div. of Textile Ind., Wool Res. Labs., C.S.I.R.O. Geelong (Australien). — [2] Fraenkel-Conrat, H., J. I. Harris u. A. L. Levy: Methods of Biochemical Analysis, Vol. 2, Edit. by D. Glick, Intersci. Publ. Inc., New York 1955, S. 360. H. Garschagen

Die Bestimmung von Zucker in Blut und Urin mit 3,6-Dinitrophthalsäure beschreiben T. Momose, A. Inaba, Y. Mukai und M. Watanabe[1]. *Zur Bestimmung im Blut* wird dieses zunächst enteiweißt. Man versetzt 0,100 ml Blut mit 3,50 ml Wasser und 0,20 ml Bariumhydroxydlösung [25,0 g $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in 500 ml kohlensäurefreiem Wasser gelöst]. Wenn die Lösung braun wird, gibt man 0,20 ml Zinksulfatlösung (25,0 g $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ in 500 ml Wasser gelöst) zu, schüttelt lebhaft um und zentrifugiert. (Die Konzentrationen der Bariumhydroxyd- und Zinksulfatlösung sollen einander genau entsprechen. Man verdünnt deshalb vor Gebrauch 2,00 ml Zinksulfat auf 20,0 ml, titriert mit Bariumhydroxyd gegen Phenolphthalein und verdünnt gegebenenfalls entsprechend.) 2,00 ml der überstehenden Lösung pipettiert man in ein kalibriertes Reagensglas, setzt 1,00 ml 3,6-Dinitrophthalsäurereagenslösung (siehe unten) und 1,00 ml Natriumcarbonatlösung (siehe unten) zu und erhitzt genau 10 min im siedenden Wasserbad. Man kühlt die Proben unter fließendem Wasser ab und füllt mit Wasser zur 20 ml-Marke auf. Man mißt die Extinktion bei 450 nm gegen eine Reagentienblindprobe und entnimmt die Glucose-Werte einer Eichkurve. — *Zur Bestimmung im Urin* verdünnt man eine 0,100 ml-Probe mit Wasser auf 20,0 ml und führt die Analyse in 2,00 ml dieser verdünnten Lösung aus, wie oben beschrieben. Die Entfernung des Eiweißes erübrigt sich. — *Dinitrophthalsäurereagens.* Man löst 1,00 g Dinitrophthalsäure und 0,50 g wasserfreies Natriumcarbonat in 500 ml Wasser und bewahrt vor Licht geschützt auf. — *Natriumcarbonatlösung.* Man löst 100,0 g wasserfreies Na-Carbonat und 25,0 g Na-Thiosulfat $\cdot 5H_2O$ in Wasser, füllt auf 500 ml auf, filtriert nach 3 Tagen und bewahrt vor Licht geschützt auf.

[1] Talanta (London) **4**, 33—37 (1960). Pharm. Inst., Med. Fac., Univ. of Kyushu, Fukuoka (Japan). Ursula Baumann

Zwei neue enzymatische Methoden zur quantitativen Bestimmung von Myo-Inosit beschreiben E. L. Kean und F. C. Charalampous[1]. In der einen wird das aus dem Inosit unter dem Einfluß von Inositdehydrogenase gebildete Glucuronat durch die Orcin-Reaktion bestimmt, in der anderen die Oxydation von zugesetztem Triphosphopyridinnucleotid (TPNH), die durch die in der Enzymlösung enthaltene TPNH-Dehydrogenase in Gegenwart von Glucuronat erfolgt, spektrophotometrisch gemessen. Beide Methoden sind von gleicher Empfindlichkeit. —

Ausführung. 1. Herstellung des Fermentextraktes. Das Ferment wird nach der früher beschriebenen Methode[2] aus Rattennieren gewonnen. Cystein und Äthylendiamintetraessigsäure werden aber hier aus dem Homogenat durch Behandlung mit Calciumphosphat-Gel entfernt. Man rührt je Milligramm Protein 0,028 ml Gel (0,45 mg Trockengewicht) bei 0° C ein, rührt 10 min weiter und zentrifugiert unter Kühlung mit 3000 U/min. Man behandelt die überstehende Lösung noch einmal in derselben Weise und reinigt die danach anfallende Lösung zusätzlich, indem man sie 10 min bei 0° C mit Dowex I Acetat-Austauscher (0,5 g Austauscher/ml) behandelt. Man zentrifugiert und benutzt die überstehende Lösung für die Versuche. *Methode 1*[3]. Die Versuchslösung (1,0 ml), die Inosit (zwischen $3{,}75 \cdot 10^{-4}$ m und $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ m), Phosphatpuffer (0,1 m, p_H 7,2) und 0,3 ml Enzymlösung enthält, wird 30 sec mit Sauerstoff behandelt und dann bei 35° C inkubiert. Man unterbricht die Reaktion durch Erwärmen im Wasserbad, zentrifugiert und setzt einem aliquoten Teil der überstehenden Lösung 2,6-Dichlorphenolindophenol zu. Die Farbintensität wird bei 660 nm gemessen. Die Menge Glucuronat, die zwischen 10 und 40 min entsteht, ist der Anfangskonzentration des Inosits proportional. — *Methode 2.* Die Versuchslösung (1,1 ml), die 0,018 m Phosphatpuffer p_H 7,2, $1{,}8 \cdot 10^{-4}$ m TPNH und wechselnde Mengen ($4{,}5 \cdot 10^{-4}$ m bis $1{,}8 \cdot 10^{-3}$ m) Inosit und Enzymlösung enthält, wird in Quarzküvetten gefüllt und die Abnahme der Absorption nach 10 und 20 min bei 340 nm gemessen. Die Abnahme der TPNH-Konzentration ist der Inositkonzentration proportional.

[1] Biochim. biophys. Acta (Amsterdam) **36**, 1—3 (1959). Dep. Biochem., School Med., Univ., Philadelphia, Penn. (USA). — [2] Charalampous, F. C., u. C. Lyras: J. biol. Chemistry **228**, 1 (1957). — [3] Mejbaum, W.: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. **258**, 117 (1939). Ursula Baumann

Über Farbreaktionen der Steroide berichten H. Wachsmuth und L. van Koeckhoven[1]. Sie stellen mit mehreren Steroiden bekannte Farbreaktionen an und ermitteln in einigen Fällen die optimalen Bedingungen zur Identifizierung und photometrischen Bestimmung. Die Ergebnisse sind in Tabellen zusammengestellt.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **22**, 41—49 (1960). Hôpital Stuivenberg, Anvers (Belgien). E. Müller, Würzburg

Zur Bestimmung der reversibel oxydierbaren Formen von Thiamin (Thiamindisulfid und dessen Phosphorsäureester) in tierischem Gewebe haben G. E. Bonvicino und D. J. Hennessy[1] ein Extraktionsverfahren ausgearbeitet, bei dem das Disulfid mittels Thioglykolsäure und Eisen(II)-ion reduziert wird: Das tierische Gewebe wird in einem Mixgerät mit soviel Wasser zerkleinert, daß die Suspension in 100 ml 10 g Substanz enthält. 25 ml dieser Suspension werden in einen 50 ml-Meßkolben pipettiert, 15 ml Wasser und 3,75 ml n Schwefelsäure werden zugegeben und die Gläser in einem siedenden Wasserbad $^1/_2$ Std unter häufigem Bewegen stehengelassen. Nach Abkühlung unter 50° C setzt man 2,5 ml 4 m Natriumacetatlösung und 1 ml Enzymlösung mit 150 mg Mylase (oder ein anderes phosphatasehaltiges Enzympräparat) zu und fügt nun abweichend vom bisherigen Vorgehen 0,5 ml einer $4^0/_0$igen Thioglykolsäurelösung zu, die 10 mg Fe^{2+} enthält. Die Kolben werden zur Marke aufgefüllt und bei 50° C 2 Std bebrütet. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur filtriert man und arbeitet dann weiter nach dem Verfahren von D. J. Hennessy[2].

[1] Int. Z. Vitaminforsch. **30**, 89—96 (1959). Dept. Chem., Fordham Univ., New York (USA). — [2] Biological Symposia **12**, 111 (1947). L. Acker